

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de Chimie
minérale et analytique

FACULTE DES SCIENCES
Professeur M. MARCANTONATOS
Professeur D. MONNIER

ETUDE DE L'AUTO-OXYDATION DE L'ACIDE GALLIQUE

présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Michel DESCHAUX
de France

Thèse No 1842

BONECKE - DRUCK
3392 Clausthal-Zellerfeld
DEUTSCHLAND

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545915_0055

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie
minérale et analytique

FACULTE DES SCIENCES

Professeur M. MARCANTONATOS
Professeur D. MONNIER

ETUDE DE L'AUTO-OXYDATION DE L'ACIDE GALLIQUE

présentée à la faculté des sciences
de l' Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Michel DESCHAUX

de France

Thèse No 1842

BÖNECKE - DRUCK
3392 Clausthal-Zellerfeld
DEUTSCHLAND



La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs M. MARCANTONATOS, professeur assistant et directeur de thèse, D. MOHNIER, professeur honoraire, W. HAERDI, professeur ordinaire (Dpt de chimie minérale et analytique) et W. SCHINDLER, professeur (Université- Berne), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENEVE, le 19 octobre 1977

Le Doyen:

Thèse No 1842

Bernard LEVRAT

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de
Chimie Analytique, Minérale et Appliquée de l'Université de GENEVE.

Je tiens à remercier le professeur M. MARCANTONATOS, pour
l'aide et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

J'exprime aussi ma reconnaissance aux professeurs D. LONNIER
et W. HAERDI, qui m'ont donné le moyen d'entreprendre et de poursuivre
ce travail.

Je remercie enfin toutes les personnes qui m'ont apporté
leur aide.

A mes parents qui par leurs sacrifices, m'ont
permis d'accéder aux études supérieures.

A ma femme qui a supporté mes sautes d'humeur
pendant ces années d'étude.

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	i
 I.	
INTRODUCTION	1
I.1.	
Généralités	2
I.2.	
Usages de l'acide gallique	4
I.3.	
Produits de l'oxydation de l'acide gallique	5
I.4.	
Produits d'oxydation et réactivité de l'acide purpurogalline carboxylique	6
 II.	
DETERMINATION DES CONSTANTES DE COUPLES ACIDES/BASES	7
II.1.	
Introduction	7
II.1.1.	
Diverses méthodes existantes	8
II.1.2.	
Formalisme mathématique	9
II.2.	
Méthode de résolution proposée	12
II.2.1.	
Cas simples	12
II.2.1.1.	
Système à une constante	12
II.2.1.2.	
Cas où l'une des deux formes extrêmes de XII n'est pas accessible expérimentalement	15
II.2.1.2.1.	
Forme basique seule connue	15
II.2.1.2.2.	
Forme acide seule connue	17
II.2.1.2.3.	
Formes acide et basique inconnues	18
II.2.1.3.	
Cas simples à plus d'un équilibre acide/base	22
II.2.2.	
Cas plus complexes	25
II.2.2.1.	
Cas à deux constantes acide/base	27
II.2.2.2.	
Cas de trois constantes acide/base proches les unes des autres	31
II.2.2.3.	
Cas avec plus de trois équilibres acide/base	33
II.2.2.4.	
Cas où d'autres équilibres non acide/base sont superposés	40

II.3.	Application à l'acide gallique	42
II.3.1.	Partie pratique	42
II.3.2.	Partie théorique et interprétation des résultats	43
II.4.	Conclusions	56
III.	ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'AUTO-OXYDATION DE L'ACIDE GALLIQUE EN MILIEU BASIQUE	57
III.1.	Introduction	57
III.2.	Partie expérimentale	57
III.2.1.	Isolation des produits intermédiaires	57
III.2.2.	Appareillage et technique	60
III.2.2.1.	Appareillage	60
III.2.2.2.	Technique	62
III.3.	Cinétique	64
III.3.1.	Examen des résultats	64
III.3.2.	Décroissance de l'acide gallique	71
III.3.3.	Formation du complexe de transfert de charge	72
III.3.4.	Oxydation de la purpuro-galline	77
III.3.5.	Décroissance de l'intermédiaire X	79
III.3.6.	Etude de la branche de formation du polymère	90
III.3.7.	Vitesse de formation de l'acide purpurogalline-carboxylique	93
III.4.	Récapitulation et conclusion	94
III.5.1.	Annexe I. formation de l'acide purpurogalline-carboxylique	96
III.5.2.	Annexe II. proposition du mécanisme de formation du polymère	99
IV.	BIBLIOGRAPHIE	100

R E S U M E

Nous avons dans un premier temps élaboré une nouvelle méthode de détermination de constantes acide-base, méthode graphique très générale que nous avons appliqué au cas particulier de l'acide gallique.

Dans une deuxième partie, nous avons proposé un mécanisme pour la réaction d'auto-oxydation de l'acide gallique et avons fait une tentative de détermination de la valeur des constantes cinétiques.

Nous ne prétendons pas à l'exactitude absolue de ces constantes, mais espérons avoir, par le biais de ce travail, modestement contribué à la compréhension du phénomène étudié.

I. INTRODUCTION

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier la cinétique d'auto-oxydation de l'acide gallique et par là-même la nature des divers composés chimiques engendrés lors de celle-ci.

Pour ce faire, nous avons dans une première partie développé une méthode générale de détermination des constantes acide/base, que nous avons appliquée à l'acide gallique afin de connaître la nature de la particule initiale lors de l'auto-oxydation (acide entièrement déprotoné, mono-protoné, etc,...), la seconde partie étant consacrée à l'auto-oxydation elle-même.

Notre intérêt au sujet de l'acide gallique a pour origine son activité anti-mitotique ainsi que son rôle de protection contre les radiations ionisantes, toutes deux activités étant liées (voir I. 2.).

La découverte de ces propriétés est liée au monde végétal: l'introduction d'agents étrangers dans le parenchyme d'une plante (piqûre d'insecte, acarien etc.) peut provoquer chez celle-ci une intense activité mitotique et ainsi le développement local d'une zoo-ou phyto-ou bactério-cécidie suivant la nature de l'agent étranger, communément appelée galle.

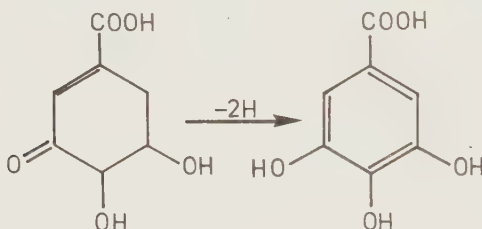
La conséquence chimique de cette activité biologique désordonnée est dans certains cas, l'accumulation au niveau de la tumeur, d'un acide-polyphénol libre ou associé: l'acide gallique, qui a alors un rôle de protection et de défense par son activité anti-mitotique.

Il a été établi que l'effet biologique de cet acide n'est pas lié à sa structure chimique, mais à sa potentialité à former des radicaux libres durant son oxydation (voir I. 2.).

Il nous a donc paru intéressant d'essayer de mieux préciser la nature de ces radicaux ainsi que les séquences réactionnelles dans lesquelles ils sont impliqués. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'auto-oxydation de l'acide gallique.

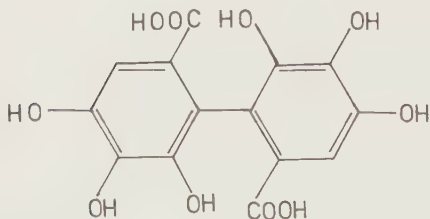
I. 1. Généralités

L'acide gallique, que nous nous proposons d'étudier dans ce travail tant sur le plan thermodynamique que sur le plan cinétique, est un composé naturel longtemps confondu avec l'acide malique. En fait, il s'agit de l'acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque, provenant de l'acide déhydroshikinique lors d'une étape essentielle dans la biochimie végétale de la cyclogénèse (formation des noyaux aromatiques), lui-même provenant du phospho énoïl pyruvate et de l'érythrose 4 phosphate.(24).



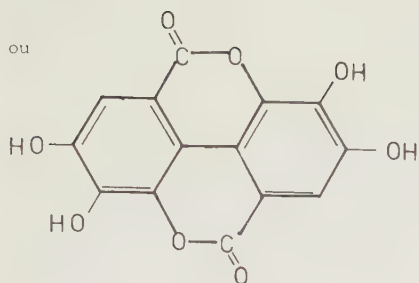
Il se trouve rarement à l'état libre (chêne à galle), mais plus généralement :

- soit sous forme condensé



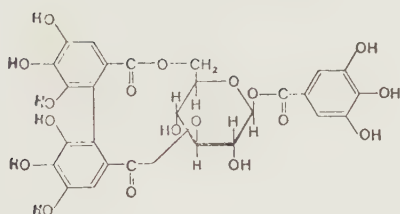
acide digallique
(chêne à galle)

ou



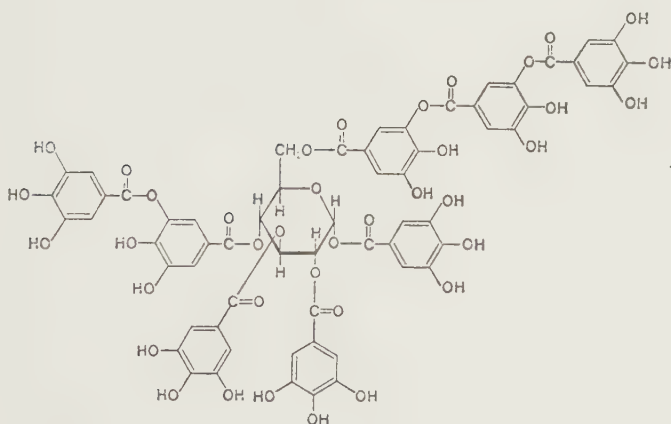
acide ellagique
(chêne à galle)

- soit sous forme de glucoside (tannoïde) :



polymère d'acide gallique
contenu dans le sumac

- soit sous forme de polymère d'un de ses dimères



polymère d'acide ellagique:
le corilagène de l'eucalyptus

I. 2. Usages de l'acide gallique.

L'acide gallique est connu depuis la plus haute antiquité pour la confection des encres sous la forme d'extraits de tannins, additionnés de sels de fer II (Pline l'Ancien donne déjà la composition d'une telle encre).

Dans les temps modernes, d'autres utilisations sont venues s'y ajouter:

- synthèse de colorants

où l'acide gallique est le produit de départ de la synthèse de l'antragallol et de l'acide rufigallique (formation de laques avec $Al(OH)_3$), qui sont eux-mêmes le point de départ de la synthèse de colorants acides pour la laine, tels que le vert d'alizarone cyanine, ou pour des colorants de cuve tels que le bleu d'indanthrène ou le Flavanthrène. (Réf 22)

- utilisation en médecine

les propriétés astringentes, hémostatiques et anti-diarrhéiques de l'acide gallique sont utilisées dans plusieurs préparations médicinales, notamment sous forme de sels de bismuth: Dermatol (Réf 23).

- utilisation en chimie

où l'acide gallique en solution très basique est utilisé en polarographie par exemple pour absorber l'oxygène de l'air.

- comme anti-oxydant alimentaire

bien que peu utilisé tel quel comme anti-oxydant, les esters de l'acide gallique sont employés dans l'industrie alimentaire

- protection contre les radiations

son effet anti-mitotique, lié directement au précédent, est cité de nombreuses fois par différents auteurs (Réf. 25-27).

Cette dernière propriété semble essentiellement due à la capacité de l'acide gallique à inhiber les procédés radicalaires et à retarder ainsi le développement des tumeurs en protégeant activement contre les radiations ionisantes.

(Réf. 28-30).

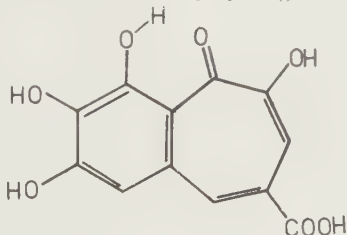
Malgré son intérêt tant économique que scientifique, l'acide gallique est encore une molécule peu connue. La majorité des études effectuées sur son sujet ont pour objet non pas la cinétique de son oxydation mais plutôt la nature de ses produits d'oxydation relativement stables. Il y a donc un manque de connaissance des intermédiaires radicalaires, fugaces.

La seule étude cinétique effectuée (Réf. 20) l'a été non pas sur l'acide gallique lui-même mais sur son ester propylique et de plus en milieu de faiblement acide à faiblement basique (tampon borate). Or les borates forment des chélates avec l'acide gallique (Réf. 11)

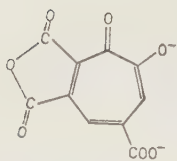
Notre travail trouve donc ici sa justification.

I. 3. Produits d'oxydation de l'acide gallique.

Les premières constatations scientifiques des colorations prises par l'acide gallique lors de son oxydation remontent à 1851 (Réf.12), et la nature de ces produits d'oxydation subit ensuite de nombreuses variations au cours des âges, passant de la galloflavine à l'acide ellagique (Réf.13-17) . Ce n'est que vers les années 1950 que Haworth, par un remarquable travail de synthèse, a réussi à élucider sans ambiguïté la structure d'un des produits d'oxydation de l'acide gallique en milieu faiblement basique, (Réf.18-19) démontrant qu'il s'agissait de l'acide purpuro gallique carboxylique.



Il trouvait parallèlement plusieurs autres produits d'oxydation:

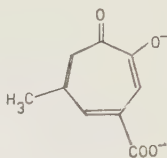


PM = 267

C = 60,33 %

O = 35,75

H = 3,9

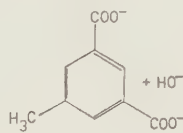


PM = 180

C = 60 %

O = 35,6%

H = 4,4 %



Acide Uvulique

Toutefois, aucune étude sérieuse n' été faite sur les polymères se formant en milieu très basique qui semblent néanmoins avoir une structure qui montre de l'analogie avec les flavones ou les coumarines.

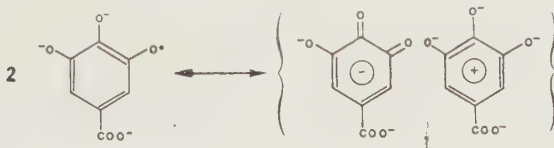
I. 4. Produits d'oxydation et réactivité de l'acide purpuro galline carboxylique.

Le noyau tropolone possède des caractéristiques aromatiques très nettes, de plus il peut former un cation tropilyum, très stable (Réf₃₁)

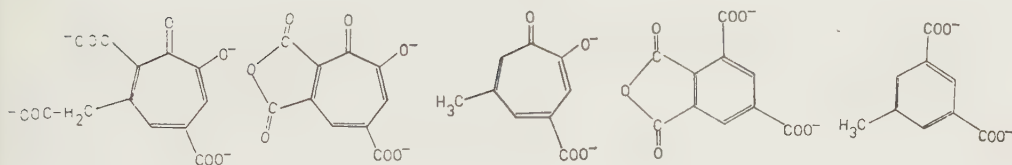
La formation de l'acide purpuro galline carboxylique est effectuée dans les conditions physiologiques par les enzymes peroxydases et peut d'ailleurs être utilisée pour doser celles-ci. (Réf₃₂)

La formation d'un intermédiaire, voir formule in (III.5.1.), est envisagé dans (Ref.18,19)

toutefois nous pensons que la formation de cet intermédiaire ne peut être envisagée sans passer par un stade radicalaire.



L'oxydation de l'acide purpuro galline carboxylique semble conduire à:



(Réf.33) et l'oxydation du noyau tropolone lui-même conduit à toute une série de polyacides aliphatiques (Réf.34-35) .

Nous pouvons donc en conclure que le milieu réactionnel est très complexe.

II. 1. Introduction

Les propriétés acido-basiques de l'acide gallique sont très mal connues. La seule étude leur étant consacrée (21) donne des valeurs de pK ne correspondant nullement à nos observations.

Aussi, afin de déterminer la forme sous laquelle l'acide gallique réagit lors de son auto-oxydation, avons-nous mesuré à nouveau ces constantes. Pour ce faire, beaucoup de méthodes existent. Toutefois, peu d'entre elles sont d'une utilisation générale car très vite la complexité des problèmes les rend d'un emploi très lourd et peu sûr. Nous avons donc développé une méthode générale graphique facile à utiliser, même dans les cas très complexes, et nous l'avons appliquée à l'acide gallique.

II. 1; 1. Diverses méthodes existant:

Une bonne revue des diverses méthodes se trouve dans la référence 6. Toutefois ces méthodes sont généralement limitées à 2 ou 3 particules provenant de la molécule considérée (soit 1 à 2 constantes acides/ bases); ce qui limite sérieusement leur emploi. (Réf.1-5.9.10)

Deux méthodes existent pour les cas où l'on est en présence de plus de deux constantes acides/bases:

- la méthode de Yatsimirsky (Réf. 7), basée sur une série d'extrapolations est applicable tant que le nombre de constantes est égal à deux. Toutefois, au dessus de deux, les fonctions obtenues à partir des valeurs extrapolées divergent très facilement et de ce fait l'emploi est très difficile. De plus, il existe une erreur dans la publication initiale et les équations réellement obtenues sont beaucoup plus complexes que celles données.

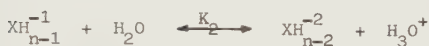
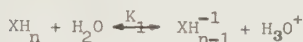
- la méthode de Polster (Réf. 8) est très proche de la méthode que nous allons présenter mais elle a l'inconvénient de faire appel à un ajustement

l'ordinateur, alors que nous voulons montrer que quelques graphiques judicieusement construits conduisent au résultat d'une manière plus souple.

II. 1. 2.. Formalisme mathématique:

Avant de faire un développement de notre méthode nous allons présenter le formalisme mathématique utilisé.

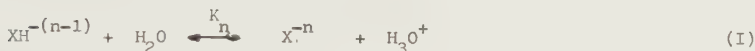
Considérons un acide XH_n , conduisant aux équilibres:



.....Z.....



.....



chaque constante s'exprimant par:

$$K_1 = \frac{|XH_{n-1}^{-1}| \cdot |H_3O^+|}{|XH_n|} \quad K_2 = \frac{|XH_{n-2}^{-2}| \cdot |H_3O^+|}{|XH_{n-1}^{-1}|}$$

.....

$$K_y = \frac{|XH_{n-y}^{y-}| \cdot |H_3O^+|}{|XH_{n-y+1}^{-(y-1)}|}$$

.....

$$K_{n-1} = \frac{|XH_{n-1}^{-(n-1)}| \cdot |H_3O^+|}{|XH_{n-2}^{-(n-2)}|} \quad K_N = \frac{|X^{n-}| \cdot |H_3O^+|}{|XH_{n-1}^{-(n-1)}|}$$

(1)

(2)

et à partir de l'équilibre(I):

$$\left| XH^{-(n-1)} \right| = \frac{|H_3O^+|}{K_n} \left| X^{n-} \right| \quad (3)$$

et en remplaçant dans (1)

$$\left| XH_2^{-(n-2)} \right| = \frac{|H_3O^+|^2}{K_{n-1} \cdot K_n} \left| X^{n-} \right| \quad (4)$$

en continuant par récurrence:

$$\left| XH_{n-y+1}^{-(y-1)} \right| = \frac{|H_3O^+|^{n-y+1}}{K_y \cdot K_{y+1} \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n} \left| X^{n-} \right| \quad (5)$$

et

$$\left| XH_n \right| = \frac{|H_3O^+|^n}{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_y \cdot \dots \cdot K_n} \left| X^{n-} \right| \quad (6)$$

soit comme expression générale

$$\left| XH_{n-y}^{y-} \right| = \frac{|H_3O^+|^{(n-y)}}{K_{y+1} \cdot \dots \cdot K_n} \left| X^{n-} \right| \quad (7)$$

ou encore

$$\left| XH_{n-y}^{y-} \right| = |H_3O^+|^{(n-y)} \cdot \frac{\frac{\sigma_y}{\prod (K_y)}}{\frac{\sigma_n}{\prod (K_n)}} \cdot \left| X^{n-} \right| \quad (8)$$

D'autre part, la concentration totale en acide XH_n total est exprimée par:

$$\left| XH_n \right|_{\text{tot}} = \left| XH_n \right| + \left| XH_{n-1}^- \right| + \dots \left| X^{n-} \right| \quad (9)$$

$$\left| XH_n \right|_{\text{tot}} = \left| X^{n-} \right| \left\{ \sum_y \left(|H_3O^+|^{n-y} \cdot \frac{\sigma_y}{\prod (K_y)} \right) \right\} \quad (10)$$

Considérons les valeurs prises par l'expression

$$\frac{\frac{\sigma_y}{\prod K_y}}{\frac{\sigma_n}{\prod K_n}} \cdot |H_3O^+|^{n-y} \quad \text{pour diverses valeurs de } y$$

$$y=n \quad \dots \dots \dots \frac{\sigma_n}{\prod K_n} = 1$$

$$y=n-1 \quad \dots \dots \dots " = \frac{1}{K_n} = \beta_1$$

$$y=n-2 \quad \dots \dots \dots " = \frac{1}{K_{n-1} \cdot K_n} = \beta_2$$

.....

$$y=1 \quad \dots \dots \dots " = \frac{1}{K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n} = \beta_{n-1}$$

$$y=0 \quad \dots \dots \dots " = \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n} = \beta_n$$

Nous pouvons alors écrire l'équation (10) sous la forme:

$$|XH_n|_{\text{tot}} = |X^{-n}| \left(1 + \beta_1 |H_3O^+| + \beta_2 |H_3O^+|^2 + \dots + \beta_n |H_3O^+|^n \right) \quad (11)$$

ou encore, en appelant le terme entre parenthèses : α

$$\text{il vient} \quad |X^{-n}| = \frac{|XH_n|_{\text{tot}}}{\alpha} \quad (12)$$

de même, en résolvant le système par rapport à XH^{n-1} il vient

$$|XH^{n-1}| = \frac{|XH_n|_{\text{tot}}}{\alpha} \cdot \beta_1 \cdot |H_3O^+| \quad (13)$$

et ainsi de suite

$$|XH_n| = \frac{|XH_n|_{\text{tot}}}{\alpha} \cdot \beta_n \cdot |H_3O^+|^n \quad (14)$$

Ainsi pour un pH donné, les constantes acides/bases et la concentration totale en acide étant connues, le système est entièrement déterminé et la concentration de chaque particule peut être calculée.

Inversément connaissant le pH, la concentration en acide total et la concentration en chaque particule il sera possible de déterminer les constantes acides/bases.

Toutefois, la plupart de méthodes de mesure (et typiquement la spectroscopie) ne nous donnent qu'un signal représentant la somme des concentrations affectées chacune d'un coefficient:

$$D^\lambda = \sum_{i=1}^{0 \rightarrow n} \epsilon_i \cdot c_i \quad (15)$$

et de ce fait le système n'est plus aussi facilement solvable avec une précision suffisante, dès que $n > 2$

Aussi existe-t-il des méthodes diverses, généralement longues et fastidieuses, et nous a-t-il semblé nécessaire d'élaborer une méthode graphique, assez rapide.

II. 2. METHODE DE RESOLUTION PROPOSEE.

Nous pouvons écrire la formule précédente $D^\lambda = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot 1 \cdot c_i$ également comme ceci

$$D^\lambda = \frac{[XH]_{\text{tot.1}}}{\alpha} \left[\epsilon_{XH}^{\lambda-n} + \epsilon_{XH^{-(n-1)}}^{\lambda} \beta_1 |H_3O^+| + \dots + \epsilon_{XH^n}^{\lambda} \beta_n |H_3O^+|^n \right] \quad (16)$$

et pour des raisons de simplification d'écriture, nous noterons:

$$\epsilon_{XH^n}^{\lambda} = A_\lambda; \epsilon_{XH^{(n-1)}}^{\lambda} = B_\lambda \quad \dots \dots \epsilon_{XH}^{\lambda} = N_\lambda$$

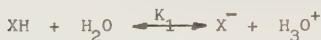
ce qui nous donne

$$\frac{D^\lambda}{[XH]_{\text{tot.1}}} = S_\lambda = \frac{A_\lambda + B_\lambda \beta_1 |H_3O^+| + C_\lambda \beta_2 |H_3O^+|^2 + \dots + N_\lambda \beta_n |H_3O^+|^n}{1 + \beta_1 |H_3O^+| + \dots + \beta_n |H_3O^+|^n} \quad (17)$$

II. 2. 1. CAS SIMPLES.

Nous appellerons cas simples les systèmes à une seule constante acide/base ou à plusieurs constantes différentes entr'elles d'un facteur 100 au moins. (1)

II. 2. 1. 1. Système à une constante:



d'après (14)

$$S_1 = \frac{A_1 + B_1 \beta_1 |H_3O^+|}{1 + \beta_1 |H_3O^+|} \quad \text{avec} \quad \beta_1 = \frac{1}{K_1} \quad (18)$$

de même pour une seconde longueur d'onde:

$$S_2 = \frac{A_2 + B_2 \beta_1 |H_3O^+|}{1 + \beta_1 |H_3O^+|} \quad (19)$$

Les deux facteurs S_1 et S_2 peuvent être obtenus expérimentalement sans difficultés. Nous pouvons les assimiler à une fonction

$$S_2 = f(S_1) \quad (20)$$

donnée sous une forme paramétrique par les équations (18) et (19)

(1) explication pour laquelle un facteur 100 est suffisant à II.2.1.3.

Le graphe d'une telle fonction sera limité par

$$\text{limite de } S_1 \text{ si } H \rightarrow 0 = A_1$$

$$\text{limite de } S_2 \text{ si } H \rightarrow 0 = A_2$$

donc $H \rightarrow 0 = A_1$ et $H \rightarrow 0 = A_2$ représentent le point A

et

$$\text{limite de } S_1 \text{ si } H \rightarrow \infty = B_1$$

$$\text{limite de } S_2 \text{ si } H \rightarrow \infty = B_2$$

donc $H \rightarrow \infty = B_2$ et $H \rightarrow \infty = B_2$ représentent le point B.

Calculons maintenant la dérivée de la fonction paramétrique 20 en chaque point:

$$\frac{dS_2}{dS_1} = \frac{dS_2/dH}{dS_1/dH} \quad (21)$$

$$\frac{dS_2}{dH} = \frac{B_2 \beta_1 [1 + \beta_1 [H_3O^+]] - [A_2 + B_2 \beta_1 [H_3O^+]] \beta_1}{[1 + \beta_1 [H_3O^+]]^2} \quad (22)$$

$$\frac{dS}{dH} = \frac{(B_2 - A_2) \beta_1}{(1 + \beta_1 [H_3O^+])^2} \quad (23)$$

$$\text{donc } \frac{dS_2/dH}{dS_1/dH} = \frac{B_2 - A_2}{B_1 - A_1} = \frac{dS_2}{dS_1} \quad (24)$$

La dérivée de (20) est une constante indépendante du pH.

Le graphe $S_2 = f(S_1)$ est donc un segment de droite de pente $\frac{B_2 - A_2}{B_1 - A_1}$ et de bornes (B_2, B_1) et (A_2, A_1) .

L'équation complète de la droite support de la fonction est donc:

$$S_2 = \frac{B_2 - A_2}{B_1 - A_1} \cdot S_1 + \frac{A_2 B_1 - A_1 B_2}{B_1 - A_1} \quad (25)$$

Considérons maintenant les valeurs prises par S_1 et S_2 pour une valeur de paramètre $H_3O^+ \rightleftharpoons \frac{1}{\beta_1} = K_1$

$$\text{alors } S_{1(\beta_1)} = \frac{A_1 + B_1}{2} \quad \text{car } \beta_1 |H_3O^+| = 1$$

$$S_{2(\beta_1)} = \frac{A_2 + B_2}{2}$$

d'autre part, les coordonnées du milieu du segment A B seront

$$S_{1m} = \frac{A_1 + B_1}{2} \quad \text{et} \quad S_{2m} = \frac{A_2 + B_2}{2}$$

et nous voyons que le milieu du segment a pour coordonnées les valeurs $S_{i(\beta_1)}$ prises pour $|H_3O^+| = K_1$.

nous pouvons donc ainsi déterminer graphiquement le milieu de A B et par report sur les graphes $S_i = g(\text{pH})$ en tirer

$$S^i = pK_i$$

D'autre part les valeurs A_1 et A_2 correspondent aux coefficients d'absorption moléculaire de l'espèce X^- aux longueurs d'onde 1 et 2 respectivement, il en est de même pour B_1 et B_2 pour l'espèce XH .

Nous avons donc ainsi résolu graphiquement le système, en tenant compte de beaucoup plus de valeurs de $S = g(\text{pH})$ qu'il ne serait possible sans un ordinateur.

$$\text{Exemple : } XH_{\text{tot}} = 1 \quad pK_{ab} = 7 \quad \beta_1 = 10^7$$

$$S_1 \quad A_1 = 30.000 \quad B_1 = 20.000$$

$$S_2 \quad A_2 = 35.000 \quad B_2 = 40.000$$

pH	S ₁	S ₂		pH	S ₁	S ₂
5	20,099	39,950		7.2	26,131	36,934
5,2	20,156	39,922		7.4	27,153	36,424
5.4	20,245	39,877		7.6	27,992	36,004
5.6	20,383	39,809		7.8	28,632	36,684
5.8	20,594	39,703		8.0	29,091	35,455
6.0	20,909	39,545		8.2	29,406	35,297
6.2	21,368	39,316		8.4	29,667	35,191
6.4	22,008	38,996		8.6	29,755	35,123
6.6	22,847	38,576		8.8	29,844	35,078
6.8	23,869	38,066		9.0	29,901	35,050
7.0	25,000	37,500				

VOIR FIG. N° 1 et 2

II. 2. 1.2. Cas où l'une des deux formes extrêmes de XH n'est pas accessible expérimentalement.

Nous pouvons toujours tracer la droite $S_2 = f(S_1)$; toutefois, nous ne connaissons qu'une des bornes du segment.

1) Nous n'avons accès qu'à la forme basique et nous connaissons donc la borne A. Par simplification nous écrirons désormais $[u_3O^+] = H$ calculons alors la fonction $S - A$

$$S - A = \frac{A + B\beta_1 H}{1 + \beta_1 H} - A = \frac{(B - A)\beta_1 H}{1 + \beta_1 H} \quad (26)$$

$$\text{ou encore} \quad \frac{1}{S - A} = \frac{1}{(B - A)\beta_1} \cdot \frac{1}{H} + \frac{1}{B - A} \quad (27)$$

De ce fait, un graphe

$$\frac{1}{S - A} = f \, 1/H \text{ nous permet :}$$

- de vérifier que notre valeur de A est correcte : en effet seule la bonne valeur de A donne une bonne droite (voir fig. 3)

- l'intersection avec l'origine nous donne la valeur de $\frac{1}{B - A}$ donc une bonne valeur pour B.

Fig: 2

Graphe de la fonction
paramétrique de H
(mêmes conditions que
la fig.1)

Le point M a pour

coordonnées les valeurs

$$S_1 = f(H=10^{-pK}).$$

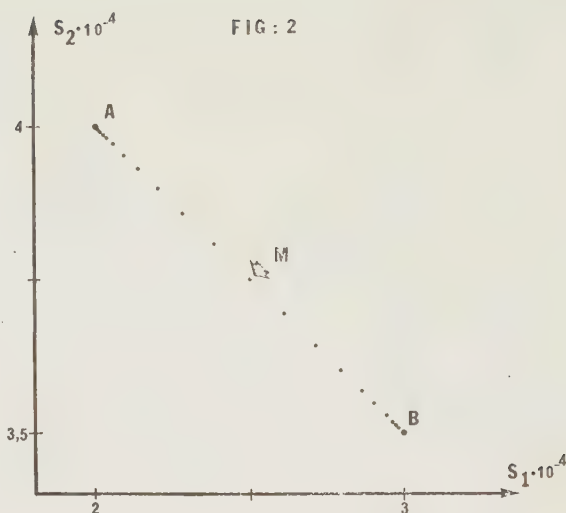


Fig.1: Calcul d'un cas hypothétique de la fonction:

$$S = \frac{A + B \cdot H}{1 + \beta H}, \text{ avec } H = 10^{-pH} ; pK = \log \beta = 7$$

$$A_1 = 30000, B_1 = 20000, A_2 = 35000, B_2 = 40000$$

- la pente nous permet d'obtenir une bonne valeur de β_1 .
- en faisant ce type de graphe pour S_1 et S_2 nous pouvons vérifier que
 - a) le point (B_1, B_2) se trouve réellement sur cette droite et que
 - b) le milieu du segment ainsi défini nous redonne deux valeurs pour β_1 , chacune pour un système; nous avons donc ainsi obtenu quatre valeurs par deux méthodes différentes et nous minimisons les risques d'erreur provenant des graphes $1/S-A = f(1/H)$

exemple: si dans l'exemple précédent nous ne connaissons les valeurs qu'à partir du pH 7, l'examen du graphe n°3 nous montre que nous pouvons obtenir le résultat.

pH	1/H	1/S-A	pH	1/H	1/S-A
7	10^7	-2.10^{-4}	8.2	$1.58 \cdot 10^8$	$-1.68 \cdot 10^{-3}$
7.2	$1.58 \cdot 10^7$	$-2.58 \cdot 10^{-4}$	8.4	$2.51 \cdot 10^8$	$-2.61 \cdot 10^{-3}$
7.4	$2.51 \cdot 10^7$	$-3.51 \cdot 10^{-4}$	8.6	$3.98 \cdot 10^8$	$-4.08 \cdot 10^{-3}$
7.6	$3.98 \cdot 10^7$	$-4.98 \cdot 10^{-4}$	8.8	$6.31 \cdot 10^9$	$-6.41 \cdot 10^{-3}$
7.8	$6.31 \cdot 10^7$	$-7.3 \cdot 10^{-4}$	9.0	10^9	$-1.01 \cdot 10^{-2}$
8	10^8	$-1.1 \cdot 10^{-3}$			

VOIR GRAPHE N° 3 .

2) Nous n'avons accès qu'à la forme acide :

calculons

$$S - B = \frac{A + B \beta_1 H}{1 + \beta_1 H} - B = \frac{(A - B)}{1 + \beta_1 H} \quad (28)$$

$$\frac{1}{S - B} = \frac{1}{A - B} + \frac{\beta_1}{A - B} \cdot H \quad (29)$$

Cette fois, établissons le graphe $1 / S-B = f(H)$, il nous permettra de déter-

miner

$$\frac{1}{A - B} \quad \text{donc } A \text{ ainsi que } \beta_1.$$

De plus, comme précédemment, nous pourrons faire une efficace vérification des résultats.

Exemple: dans l'exemple précédent, nous ne connaissons les valeurs que jusqu' au pH 7:

pH	H	$1/S_1 - B_1$		pH	H	$1/S_1 - B_1$
5	10^{-5}	$1.01 \cdot 10^{-2}$		6.2	$6.31 \cdot 10^{-7}$	$7.41 \cdot 10^{-4}$
5.2	$6.31 \cdot 10^{-6}$	$6.41 \cdot 10^{-3}$		6.4	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$4.98 \cdot 10^{-4}$
5.4	$3.98 \cdot 10^{-6}$	$4.08 \cdot 10^{-3}$		6.6	$2.51 \cdot 10^{-7}$	$3.51 \cdot 10^{-4}$
5.6	$2.51 \cdot 10^{-6}$	$2.61 \cdot 10^{-3}$		6.8	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$2.58 \cdot 10^{-4}$
5.8	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$		7.0	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-4}$
6.0	10^{-6}	$1.1 \cdot 10^{-3}$				

VOIR GRAPHE N° 4 .

3) Cas rarissime: ni A ni B ne sont connus car les formes extrêmes

ne sont pas accessible expérimentalement.

Nous n'avons qu'une partie des courbes $S = f(\text{pH})$ et nous devrons donc tracer des courbes

$$1/S - \alpha = f(1/H) \quad \text{ou} \quad 1/S - \beta' = f(H),$$

et ceci pour diverses valeurs de α ou β' , de telle sorte que nous obtenions une famille de branches d'hyperboles. Pour une valeur de α ou β' respectivement égale à A ou à B, cette branche d'hyperboles se réduit à une droite.

Nous déterminons ainsi A et B, de plus l'intersection avec l'origine et la pente nous donnent les mêmes renseignements que précédemment. Toutefois, la plus grande précision sur la constante est obtenue grâce au graphe $S_2 = f(S_1)$ borné par les points ainsi déterminés.

Deux cas peuvent se présenter: $A > B$ et $B > A$

$$\text{si } A > B \quad = S_{\max} + \varepsilon \quad \text{et} \quad = S_{\min} - \varepsilon$$

et

$$\text{si } B > A \quad = S_{\min} - \varepsilon \quad \text{et} \quad = S_{\max} + \varepsilon$$

Fig. 3

Graph de la fonction

$$1/(S_i - \lim_{i \rightarrow 0} S_i) = f(1/H)$$

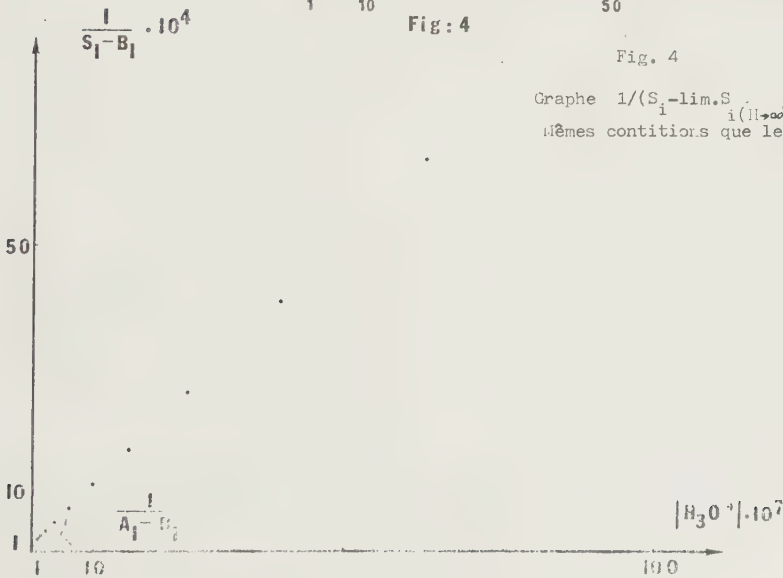
Valeurs calculées à partir
des données de la figure 1



Fig. 4

Fig. 4

Graph $1/(S_i - \lim_{i \rightarrow \infty} S_i) = f(H)$
Mêmes conditions que le graphe 1



Exemple: dans le cas précédent, nous n'avons accès qu'aux valeurs de pH comprises entre 6,2 et 7,4.

pH	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4
H	$6.31 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$2.51 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$6.31 \cdot 10^{-8}$	$3.98 \cdot 10^{-8}$
1/H	$1.58 \cdot 10^6$	$2.51 \cdot 10^6$	$3.98 \cdot 10^6$	$6.31 \cdot 10^6$	10^7	$1.58 \cdot 10^7$	$2.51 \cdot 10^7$
S_1	21368	22008	22847	23869	25000	26131	27153
α	$\frac{1}{S_1 - \alpha_1} =$						
	27500	$-1.63 \cdot 10^{-4}$	$-1.82 \cdot 10^{-4}$	$-2.15 \cdot 10^{-4}$	$-2.75 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-4}$	$-7.3 \cdot 10^{-4}$
	37500	$-6.2 \cdot 10^{-5}$	$-6.45 \cdot 10^{-5}$	$-6.82 \cdot 10^{-5}$	$-7.34 \cdot 10^{-5}$	$-8 \cdot 10^{-5}$	$-8.8 \cdot 10^{-5}$
	32500	$-8.98 \cdot 10^{-5}$	$-9.53 \cdot 10^{-5}$	$-1.04 \cdot 10^{-4}$	$-1.16 \cdot 10^{-4}$	$-1.33 \cdot 10^{-4}$	$-1.57 \cdot 10^{-4}$
	29500	$-1.23 \cdot 10^{-4}$	$-1.33 \cdot 10^{-4}$	$-1.5 \cdot 10^{-4}$	$-1.78 \cdot 10^{-4}$	$-2.22 \cdot 10^{-4}$	$-2.97 \cdot 10^{-4}$
	30500	$-1.1 \cdot 10^{-4}$	$-1.18 \cdot 10^{-4}$	$-1.31 \cdot 10^{-4}$	$-1.51 \cdot 10^{-4}$	$-1.82 \cdot 10^{-4}$	$-2.29 \cdot 10^{-4}$
	$30000^{1)}$	$-1.16 \cdot 10^{-4}$	$-1.25 \cdot 10^{-4}$	$-1.4 \cdot 10^{-4}$	$-1.63 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-2.58 \cdot 10^{-4}$
VOIR GRAPHE N° 3.							
β_1	$\frac{1}{S_1 - \beta_1} =$						
	21000	$2.72 \cdot 10^{-3}$	$9.92 \cdot 10^{-4}$	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$3.49 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.95 \cdot 10^{-4}$
	15000	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$8.98 \cdot 10^{-5}$
	18000	$2.97 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$
	19500	$5.35 \cdot 10^{-4}$	$3.99 \cdot 10^{-4}$	$2.99 \cdot 10^{-4}$	$2.29 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$
	20500	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$6.63 \cdot 10^{-4}$	$4.26 \cdot 10^{-4}$	$2.97 \cdot 10^{-4}$	$2.22 \cdot 10^{-4}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$
	$20000^{2)}$	$7.31 \cdot 10^{-4}$	$4.98 \cdot 10^{-4}$	$3.51 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$
VOIR GRAPHE N° 5.							
$1) \alpha_1 = A_1$				$2) \beta_1 = B_1$			

Fig. 6

Abaque $1/(S_1 - \lim_{H \rightarrow \infty} S_1) = f(H)$, pour diverses valeurs d'essai de la limite.

(a partir des valeurs du graphe n° 1)

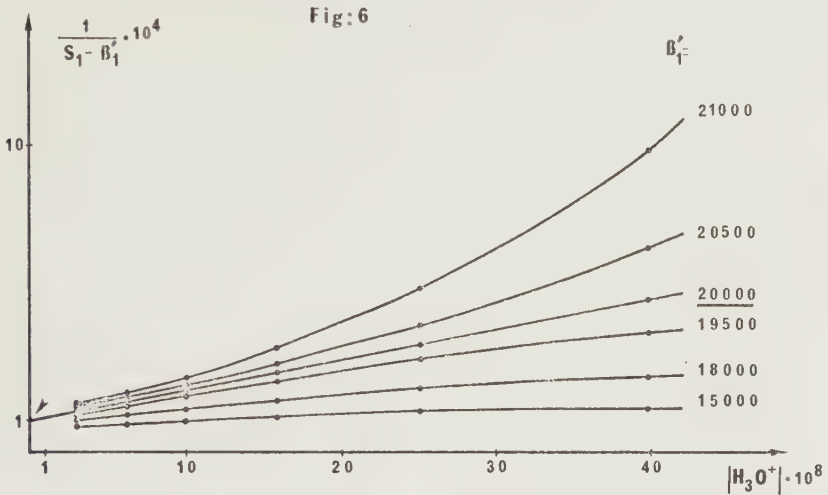


Fig. 5

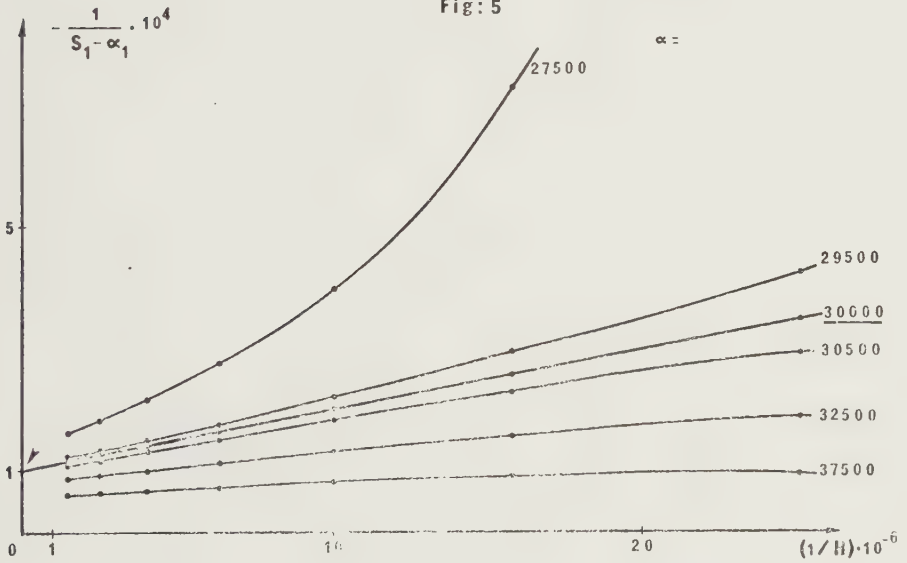


Fig. 5

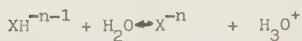
Abaque $1/(S_1 - \lim_{H \rightarrow \infty} S_1) = f(1/H)$ pour diverses valeurs d'essai de la limite
(mêmes valeurs que graphe n° 1)

II. 2. 1. 3. Cas simple à plus d'un équilibre acide/base.

Si les constantes de cet acide sont assez différentes les unes des autres, nous pouvons considérer que les équilibres



.....



sont entièrement consécutifs et nous n'avons donc simultanément que deux particules, XH_n et XH_{n-1}^- par exemple, puis dans un autre domaine de pH XH_{n-1}^- et XH_{n-2}^{2-} etc

Considérons par exemple un acide XH_2 , $pK_1 = 5$, $pK_2 = 8$; il vient:

pH	$X^{2-}\%$	$XH^{-}\%$	$XH_2\%$	pH	$X^{2-}\%$	$XH^{-}\%$	$XH_2\%$
4.0	0.001	9.09	90.9	6.6	3.74	93.9	2.36
4.2	0.002	13.68	86.32	6.8	5.85	92.7	1.47
4.4	0.005	20.78	79.92	7.0	9.0	90.01	0.9
4.6	0.011	28.47	71.92	7.2	13.61	85.85	0.54
4.8	0.024	38.68	61.3	7.4	20.01	79.67	0.32
5.0	0.005	49.98	49.48	7.6	28.42	71.4	0.18
5.2	0.097	61.25	38.65	7.8	38.65	61.25	0.1
5.4	0.179	71.4	28.42	8.0	49.98	49.98	0.05
5.6	0.32	79.67	20.01	8.2	61.3	38.68	0.024
5.8	0.542	85.85	13.61	8.4	71.52	28.47	0.01
6.0	0.9	90.09	9.009	8.6	79.92	20.1	0.005
6.2	1.47	92.7	5.85	8.8	86.32	13.68	0.002
6.4	2.36	93.9	3.74	9.0	90.9	9.09	0.001

et un autre acide YH_2 , $pK_1 = 6$, $pK_2 = 8$

pH	$X^{2-}\%$	$XH^{-}\%$	$XH_2\%$	pH	$X^{2-}\%$	$XH^{-}\%$	$XH_2\%$
5	0.01	9.09	90.9	7.2	13	81.9	5.17
5.2	0.02	13.7	86.3	7.4	19.5	77.5	3.08
5.4	0.05	20.1	79.9	7.6	28.	70.3	1.76
5.6	0.11	28.4	71.4	7.8	38.3	60.7	0.96
5.8	0.24	38.6	61.2	8.0	49.78	49.78	0.45
6.0	0.45	49.78	49.78	8.2	61.2	38.6	0.24
6.2	0.96	60.7	38.3	8.4	71.4	28.4	0.11
6.4	1.76	70.3	28	8.6	79.9	20.1	0.05
6.6	3.1	77.5	19.5	8.8	86.3	13.7	0.02
6.8	5.12	81.9	13	9.0	90.9	9.09	0.01
7.0	8.33	83.3	8.33				

Nous voyons donc que dans le cas où le facteur séparant les deux constantes est de 1000, la perturbation maximale se situe au pH 6,5 où $|XH_2| = |X^{-2}|$ et ne représente que 2,97 %.

De plus, un choix judicieux des longueurs d'onde de travail peut permettre d'abaisser la perturbation en jouant sur les coefficients d'absorption moléculaire de chaque espèce.

Dans le cas où les deux constantes ne sont différentes que d'un facteur 100, la perturbation de l'équilibre $|XH_2| = |XH^{-}|$ n'est que de 1% au pH de 6,2 et n'atteint que 8,3 % au maximum.

Nous pouvons donc considérer que des systèmes acides/bases à constantes différentes d'au moins un facteur 100 peuvent être traités comme des systèmes à équilibres entièrement consécutifs.

exemple:

Système. XH_3 , $pK_1 = 3$, $pK_2 = 7$, $pK_3 = 13$

S	A	B	C	D	
S_1	10.000	20.000	25.000	15.000	$C_{tot} = 1$
S_2	25.000	10.000	15.000	20.000	

pH	S_1	S_2		pH	S_1	S_2		pH	S_1	S_2
2	15909	19545		6,4	23993	13998		10,8	19938	10095
2,2	16368	19316		6,6	23579	13577		11,0	19901	10149
2,4	17007	18996		6,8	23065	13066		11,2	19844	10234
2,6	17847	18756		7,0	22500	12500		11,4	19755	10368
2,8	18869	18065		7,2	21934	11935		11,6	19617	10574
3,0	20000	17500		7,4	24424	11424		11,8	19407	10890
3,2	21131	16934		7,6	21004	11004		12,0	19091	11364
3,4	22152	16423		7,8	20684	10684		12,2	18632	12052
3,6	22991	16002		8,0	20454	10455		12,4	17992	13011
3,8	23630	15681		8,2	20297	10297		12,6	17153	14271
4,0	24087	15450		8,4	20191	10192		12,8	16131	15803
4,2	24400	15289		8,6	20122	10123		13,0	15000	17500
4,4	24606	15179		8,8	20077	10079		13,2	13869	19197
4,6	24736	15103		9,0	20049	10051		13,4	12847	20729
4,8	24814	15047		9,2	20030	10034		13,6	12008	21989
5,0	24853	15000		9,4	20017	10024		13,8	11368	22948
5,2	24861	14953		9,6	20009	10018		14,0	10909	23636
5,4	24839	14897		9,8	20002	10017		(14,2)	10594	24110
5,6	24785	14821		10,0	19995	10020		(14,4)	10383	24426
5,8	24689	14711		10,2	19987	10027		(14,6)	10245	24632
6,0	24536	14550		10,4	19977	10040				
6,2	24309	14319		10,6	19962	10061				

Fig. 8

Graphe de la fonction
paramétrique du pH:

$S_2 = f(S_1)$ pour les
valeurs du graphe n°7

Les points N, S, M, ont pour
coordonnées respectives les
valeurs S_1 prises pour:
 $pH=pK_1$; $pH=pK_2$; $pH=pK_3$.

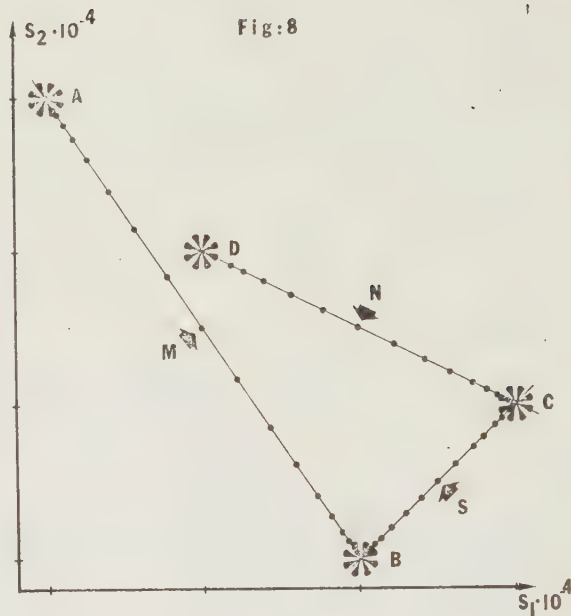


Fig. 7

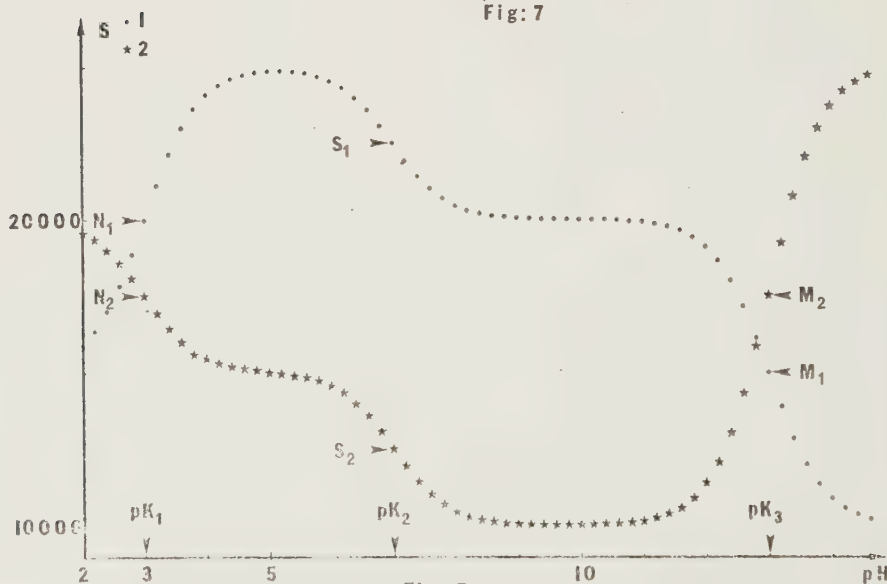


Fig. 7

Calcul d'un cas hypothétique de la fonction $S = \frac{A + B\beta_1 H + C\beta_2 H^2 + D\beta_3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} = f(pH)$
(où $H = 10^{-pH}$)

$A_1=10.000$, $B_1=20.000$, $C_1=25.000$, $D_1=15.000$

$A_2=25.000$, $B_2=10.000$, $C_2=15.000$, $D_2=20.000$

$pK_1=3$, $pK_2=7$, $pK_3=13$.

Ce tableau correspond: au graphe n° 7. $S = f(\text{pH})$

et au graphe n° 8. $S_2 = g(S_1)$

dans un tel cas

$$S = \frac{A + B\beta_1 H + C\beta_2 H^2 + D\beta_3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} \quad (30)$$

le graphe $S_2 = f(S_1)$ représentant une série de trois segments de droites:

A - B, B - C, C - D ayant pour pente respective

$$\frac{A_2 - B_2}{A_1 - B_1}, \quad \frac{B_2 - C_2}{B_1 - C_1}, \quad \frac{C_2 - D_2}{C_1 - D_1}.$$

Le milieu de chaque segment, respectivement M, S, et N correspond comme dans le cas à un seul équilibre au signal mesuré pour $\text{pH} = \text{pK}$.

II. 2. 2. CAS PLUS COMPLEXES: cas à plusieurs équilibres acide/ base non entièrement consécutifs.

II.2.2.1. Cas à deux constantes acide/bases.

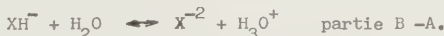
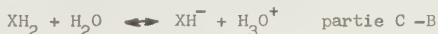
Il existe trois particules: XH_2 , XH^- et X^{-2} .

la fonction S définie précédemment peut s'exprimer:

$$S = \frac{A + B\beta_1 H + C\beta_2 H^2}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2} \quad (\text{VOIR FIG. N° 9}) \quad (31)$$

Si β_1 est assez peu différent de β_2 (un facteur de 10 par exemple), le graphe $S_2 = f(S_1)$ n'admet pas de partie pseudo-linéaire car la particule perturbante est en concentration importante, toutefois il admet deux bornes:

A (A_2, A_1) pour $H \rightarrow 0$ et C (C_2, C_1) pour $H \rightarrow \infty$. Le point B (B_2, B_1) n'est pas directement déterminable, car contrairement au point A qui correspond à X^{-2} pur et au point C qui correspond à XH_2 pur, le point B ne se trouve pas sur la courbe car nous n'avons jamais XH^- pur. De ce fait, nous ne pouvons scinder les parties de courbes correspondant aux équilibres



Cette fois, la courbe $S_2 = f(S_1)$ va s'écarter des segments de droite trouvés précédemment (VOIR FIG. N° 10 ET 10')

Toutefois considérons

$$\frac{dS}{dH} = \frac{(B-A)\beta_1 + 2\beta_2 H(C-A) + \beta_1 \beta_2 H^2(C-B)}{(1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2)^2} \quad (\dots)$$

d'où

$$\frac{dS_2}{dS_1} = \frac{(B_2-A_2)\beta_1 + (C_2-A_2)2\beta_2 H + (C_2-B_2)\beta_1 \beta_2 H^2}{(B_1-A_1)\beta_1 + (C_1-A_1)2\beta_2 H + (C_1-B_1)\beta_1 \beta_2 H^2} \quad (32)$$



Fig. 9: Calcul d'un cas hypothétique à deux constantes acide/base proches:

Fonction paramétrique $S = \frac{A + B\beta_1 H + C\beta_2 H^2}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2} = f(pH)$, avec $H = 10^{-pH}$.

$$pK_1 = 3; pK_2 = 4$$

$$A_1 = 10000; B_1 = 20000; C_1 = 15000$$

$$A_2 = 5000; B_2 = 30000; C_2 = 25000$$

$$A_3 = 20000; B_3 = 15000; C_3 = 10000;$$

Fig. 10 et 10'

Graphe des fonctions paramétriques

de pH:

$$S_j = f(S_i)$$

pour les valeurs du graphe n°:9

Les points V et U ont pour coordonnées

les valeurs prises par S pour:

$$pH = pK_1, \quad pH = pK_2,$$

respectivement.

Fig: 10

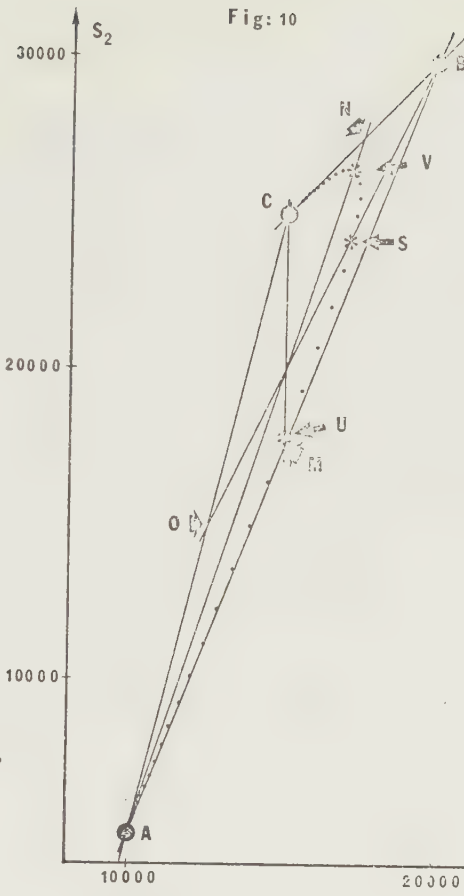
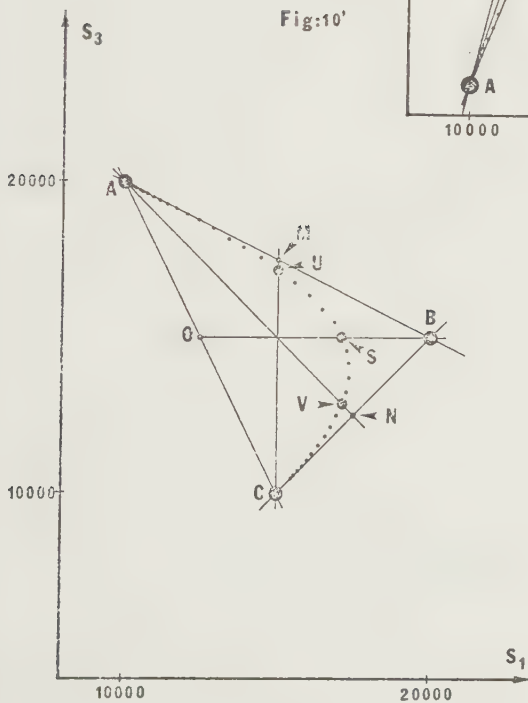


Fig:10'



D'autre part, si le paramètre

$$\begin{array}{lll} H \rightarrow 0 & \begin{array}{l} S_2 \rightarrow A_2 \\ S_1 \rightarrow A_1 \end{array} & \left. \frac{dS_1}{dS_2} \right|_0 \rightarrow \frac{B_2 - A_2}{B_1 - A_1} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} H \rightarrow \infty & \begin{array}{l} S_2 \rightarrow C_2 \\ S_1 \rightarrow C_1 \end{array} & \left. \frac{dS_2}{dS_1} \right|_{\infty} \rightarrow \frac{C_2 - B_2}{C_1 - B_1} \end{array}$$

Il en résulte que la tangente au point A a pour pente $\frac{B_2 - A_2}{B_1 - A_1}$ et celle au point C $\frac{C_2 - B_2}{C_1 - B_1}$.

Ces valeurs de pente sont les valeurs qu'auraient prises deux équilibres consécutifs



et



elles sont donc la représentation du système s'il n'avait aucune interférence.

De plus, leur intersection se fait au point B (B_2, B_1)

Traçons les points M tel que $\overline{AM} = \frac{\overline{AB}}{2}$ et N tel que $\overline{CN} = \frac{\overline{CB}}{2}$. Les coordonnées des points M et N sont respectivement:

$$\begin{array}{ll} M \left\{ \begin{array}{l} \frac{A_2 + B_2}{2} \\ \frac{A_1 + B_1}{2} \end{array} \right. & N \left\{ \begin{array}{l} \frac{B_2 + C_2}{2} \\ \frac{B_1 + C_1}{2} \end{array} \right. \end{array}$$

Considérons maintenant la droite CM d'équation

$$S_2 = \frac{2C_2 - A_2 - B_2}{2C_1 - A_1 - B_1} \cdot S_1 + \frac{C_1(A_2 + B_2) - C_2(A_1 + B_1)}{2C_1 - A_1 - B_1} \quad (34)$$

et la courbe $S_2 = f(S_1)$, pour la valeur du paramètre $H = K_2$

il vient alors

$$U \left\{ \begin{array}{l} S_1(K_2) = \frac{A_1 + B_1 + C_1 \cdot K_2 / K_1}{2 + K_2 / K_1} \\ S_2(K_2) = \frac{A_2 + B_2 + C_2 \cdot K_2 / K_1}{2 + K_2 / K_1} \end{array} \right.$$

Pour que le point (S_{2K_2}, S_{1K_2}) appartienne à la droite précédente, il faut et il suffit que ces coordonnées vérifient l'équation de la droite. En remplaçant dans (34)

$$\frac{(A_2+B_2+C_2K_2/K_1)}{2+K_2/K_1} = \frac{2C_2-A_2-B_2}{2C_1-A_1-B_1} \cdot \frac{A_1+B_1+C_1K_2/K_1}{2+K_2/K_1} + \frac{C_1(A_2+B_2)-C_2(A_1+B_1)}{2C_1-A_1-B_1} \quad (35)$$

Une telle équation est vérifiée et le point (S_{2K_2}, S_{1K_2}) appartient bien à la droite CM.

Il est donc l'intersection de cette droite et de la courbe $S_2 = f(S_1)$. La lecture de ses coordonnées nous donne les valeurs S_{2K_2} et S_{1K_2} , et par report sur les courbes $S = f(pH)$ la valeur

$$\underline{\underline{pH = pK_2}}$$

Et si nous considérons maintenant la droite AN d'équation

$$S_2 = \frac{B_2+C_2-2A_2}{B_1+C_1-2A_1} \cdot S_1 + \frac{A_2(B_1+C_1)-A_1(B_2+C_2)}{B_1+C_1-2A_1} \quad (36)$$

et la courbe $S_2 = f(S_1)$ pour la valeur du paramètre $H = K_1$, il vient alors:

$$V \begin{cases} S_{2K_1} = \frac{A_2+K_1/K_2(B_2+C_2)}{1+2K_1/K_2} \\ S_{1K_1} = \frac{A_1+K_1/K_2(B_1+C_1)}{1+2K_1/K_2} \end{cases}$$

De même que précédemment, ce point vérifie l'équation de la droite AN. Il est donc l'intersection de cette droite et de la courbe, et nous pouvons ainsi déterminer par lecture directe la valeur

$$\underline{\underline{pH = pK_1}}$$

Si nous voulons vérifier les valeurs des constantes, nous pouvons procéder de la façon suivante:

considérons le point O, milieu de AC, de coordonnées O $(A_2+C_2/2, A_1+C_1/2)$ et le point B. La droite OB a pour équation:

$$S_2 = \frac{A_2+C_2-2B_2}{A_1+C_1-2B_1} \cdot S_1 + \frac{B_2(A_1+C_1)-B_1(A_2+C_2)}{A_1+C_1-2B_1} \quad (37)$$

Considérons maintenant la courbe $S_2 = f(S_1)$ pour une valeur de $\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$
soit $\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{K_1 K_2}$.

Un tel point aura pour coordonnées:

$$S \left\{ \begin{array}{l} S_2 = \frac{A_2 + B_2 (\sqrt{K_1/K_2}) + C_2}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} \\ S_1 = \frac{A_1 + B_1 (\sqrt{K_1/K_2}) + C_1}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} \end{array} \right.$$

Pour qu'un tel point soit sur la droite OB, il faut et il suffit qu'il vérifie l'équation de cette droite soit:

$$\frac{A_2 + B_2 \sqrt{K_1/K_2} + C_2}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} = \frac{A_1 + B_1 \sqrt{K_1/K_2} + C_1}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} \cdot \frac{A_2 + C_2 - 2B_2}{A_1 + C_1 - 2B_1} + \frac{B_2(A_1 + C_1) - B_1(1_2 + C_1)}{A_1 + C_1 - 2B_1}$$

Une telle équation est vérifiée. La droite OB coupe donc la courbe au point de coordonnées: $S(S_2 \sqrt{K_1/K_2}, S_1 \sqrt{K_1/K_2})$.

La lecture sur les courbes $S f(\text{pH})$ nous donnent les valeurs

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}.$$

Nous avons ainsi une vérification des valeurs $\text{p}K_1$ et $\text{p}K_2$ trouvées précédemment.

Dans le cas où l'une des particules limite n'est pas accessible à l'expérience: par ex. X^{-2} , donc A est inconnu, nous aurons

un graphe

$$S = f(H) \rightarrow A \text{ si } H \rightarrow 0$$

et

$$S = f(1/H) \rightarrow C \text{ si } H \rightarrow \infty$$

Les valeurs obtenues ainsi ne sont pas très précises; toutefois le travail

à plusieurs longueurs d'onde nous permet d'affiner les résultats (en effet

chaque A_j, A_i déterminé nous permet ensuite une valeur $\text{pH} = \text{p}K_{2(i-j)}$ et il faut que tous les $\text{p}K_{2(i-j)}$ soient identiques).

II. 2. 2. 2. Cas de trois constantes acide/base proches les unes des autres.

$$S_1 = \frac{A_1 + B_1 \beta_1 H + C_1 \beta_1^2 H^2 + D_1 \beta_1^3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} \quad \text{et} \quad S_2 = \frac{A_2 + B_2 \beta_1 H + C_2 \beta_1^2 H^2 + D_2 \beta_1^3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} \quad \dots \quad (1)$$

sont l'expression de la fonction paramétrique $S_2 = f(S_1)$.

La limite de $H \rightarrow 0$ est $A(A_1, A_2)$ ce qui correspond à l'espèce X^{-3} pur.

La limite de $H \rightarrow \infty$ est $D(D_1, D_2)$ ce qui correspond à l'espèce XH_3 pur.

Les points $B(B_1, B_2)$ et $C(C_1, C_2)$ ne sont pas déterminés. Nous avons donc plus d'inconnus qu'auparavant et nous devons travailler à une troisième longueur d'onde pour obtenir un troisième paramètre S_3 , ce qui nous permettra de dessiner $S_3 = f(S_1)$. (VOIR FIG. 16 ET 17)

Dans toutes les fonctions $S_j = f(S_1)$, la première dérivée donnera $\frac{dS_j}{dS_1} =$

$$(38) \quad \frac{(B_j - A_j)\beta_1 + 2(C_j - A_j)\beta_2 H + 3(D_j - A_j)\beta_3 + 2(C_j - B_j)\beta_1 \beta_2 H^2 + 2(D_j - B_j)\beta_1 \beta_3 H^3 + (D_j - C_j)\beta_2 \beta_3 H^4}{(B_1 - A_1)\beta_1 + 2(C_1 - A_1)\beta_2 H + 3(D_1 - A_1)\beta_3 + 2(C_1 - B_1)\beta_1 \beta_2 H^2 + 2(D_1 - B_1)\beta_1 \beta_3 H^3 + (D_1 - C_1)\beta_2 \beta_3 H^4}$$

$$\text{et si } H \rightarrow 0 \quad S_1 \rightarrow A_1, \quad dS_j/dS_1 \rightarrow B_j - A_j / B_1 - A_1$$

$$H \rightarrow \infty \quad S_1 \rightarrow D_1, \quad dS_j/dS_1 \rightarrow D_j - C_j / D_1 - C_1$$

et le point $B(B_j, B_1)$ appartient à la tangente à la courbe au point A, de même le point $C(C_j, C_1)$ appartient à la tangente au point D.

Considérons maintenant la nouvelle variable définie par $S - S_{H \rightarrow 0} = S - A$

$$S - A = \frac{(B-A)\beta_1 H + (C-A)\beta_2 H^2 + (D-A)\beta_3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} \quad (\text{VOIR FIG. 12})$$

Considérons également la nouvelle fonction paramétrique de H:

$$S_3 - A_3 / S_1 - A_1 = f(S_2 - A_2 / S_1 - A_1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{S_3 - A_3}{S_1 - A_1} &= \frac{(B_3 - A_3)\beta_1 + (C_3 - A_3)\beta_2 H + (D_3 - A_3)\beta_3 H^2}{(B_1 - A_1)\beta_1 + (C_1 - A_1)\beta_2 H + (D_1 - A_1)\beta_3 H^2} \\ \frac{S_2 - A_2}{S_1 - A_1} &= \frac{(B_2 - A_2)\beta_1 + (C_2 - A_2)\beta_2 H + (D_2 - A_2)\beta_3 H^2}{(B_1 - A_1)\beta_1 + (C_1 - A_1)\beta_2 H + (D_1 - A_1)\beta_3 H^2} \end{aligned} \right. \quad (\text{fig. n° 1} \quad (39))$$

Cette fonction est d'un degré inférieur à la fonction initiale $S_j = f(S_1)$

Si $H \rightarrow 0$ nous définissons le point $\alpha (B_3-A_3/B_1-A_1, B_2-A_2/B_1-A_1)$

si $H \rightarrow \infty$ nous définissons le point $\delta (D_3-A_3/D_1-A_1, D_2-A_2/D_1-A_1)$

et nous pouvons calculer une fonction $\delta = d((S_3-A_3)/(S_1-A_1)) / ((S_2-A_2)/(S_1-A_1))$

Prière de se référer à la page 37 pour le calcul exact de δ .

$$\text{Si } H \rightarrow 0 = \frac{(C_3-A_3)(B_1-A_1) - (B_3-A_3)(C_1-A_1)}{(C_2-A_2)(B_1-A_1) - (B_2-A_2)(C_1-A_1)}$$

$$\text{si } H \rightarrow \infty = \frac{(D_3-A_3)(C_1-A_1) - (C_3-A_3)(D_1-A_1)}{(D_2-A_2)(C_1-A_1) - (C_2-A_2)(D_1-A_1)}$$

et la tangente au point α a une pente δ_0 et la tangente au point δ a une pente δ_∞ .

Si nous considérons le point $\xi (\frac{C_3-A_3}{C_1-A_1}, \frac{C_2-A_2}{C_1-A_1})$ les pentes des droites $\alpha\xi$ et $\delta\xi$ sont

$$p = \frac{(C_3-A_3)(B_1-A_1) - (C_1-A_1)(B_3-A_3)}{(C_2-A_2)(B_1-A_1) - (C_1-A_1)(B_2-A_2)}$$

$$p' = \frac{(D_3-A_3)(C_1-A_1) - (C_3-A_3)(D_1-A_1)}{(D_2-A_2)(C_1-A_1) - (C_2-A_2)(D_1-A_1)}$$

et le point ξ est l'intersection des deux tangentes aux points α et δ , et

ses coordonnées sont $\frac{C_3-A_3}{C_1-A_1}, \frac{C_2-A_2}{C_1-A_1}$.

Il en résulte que si dans les graphes $S_2 = f(S_1)$ et $S_3 = g(S_1)$ nous

traçons une droite à partir des points (A_3, A_1) ou (A_2, A_1) , de pente

$\frac{C_3-A_3}{C_1-A_1}$ ou $\frac{C_2-A_2}{C_1-A_1}$, le point C sera nécessairement situé sur cette droite.

Comme d'autre part la tangente au point (D_3, D_1) a pour pente $\frac{D_3-C_3}{D_1-C_1}$ le point C sera aussi sur cette tangente.

C sera donc l'intersection entre la droite menée à partir de A et de pente

et la tangente en D à la courbe, et correspond à XH_2^- pur.

Fig.11

Calcul dans un cas hypothétique à trois constantes acide/base proches les unes des autres de la fonction paramétrique:

$$S = \frac{A + B A_1 H + C A_2 H^2 + D A_3 H^3}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3} = f(pH),$$

avec: $H = 10^{-pH}$

$pK_1 = 3$; $pK_2 = 4$; $pK_3 = 5$;

$A_1 = 20000$, $B_1 = 50000$, $C_1 = 70000$, $D_1 = 80000$

$A_2 = 10000$, $B_2 = 40000$, $C_2 = 35000$, $D_2 = 20000$

$A_3 = 30000$, $B_3 = 50000$, $C_3 = 40000$, $D_3 = 10000$;

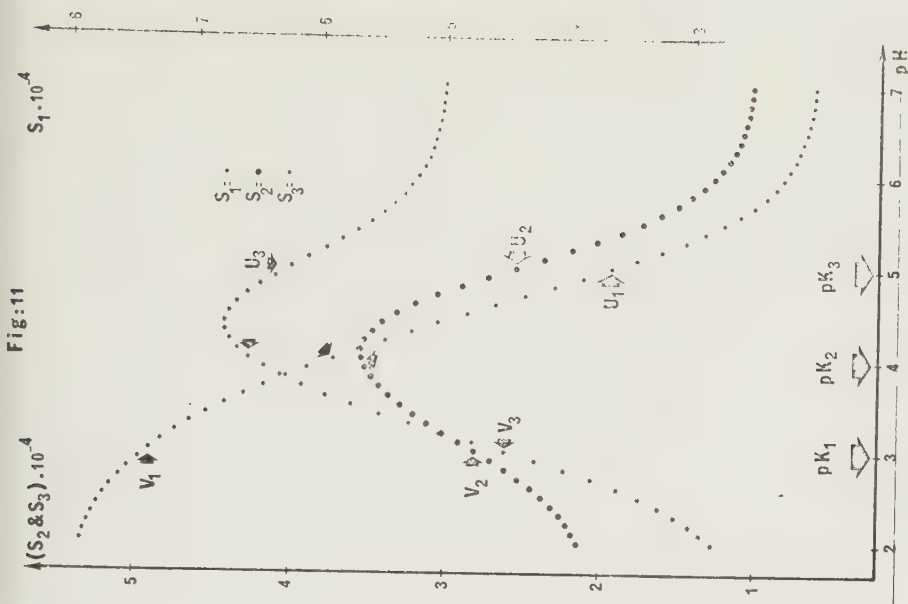




Fig. 12 Graph of the function of pH (with $H=10^{-10}$)

$((S_j - \lim_{i \rightarrow 0} S_i) / (S_1 - \lim_{i \rightarrow 0} S_i))$ Données du graphe n° 11

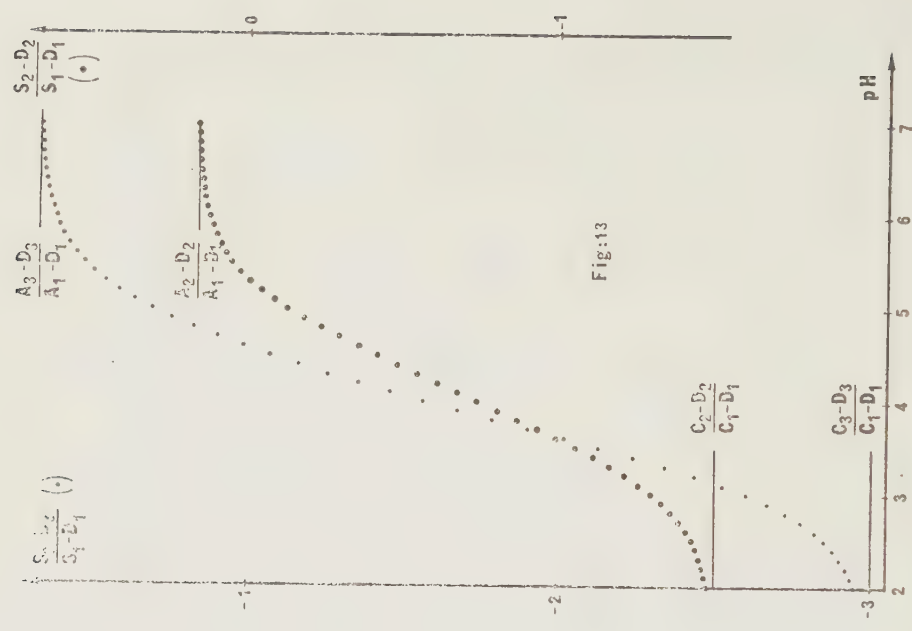


Fig. 13 Graph of the function of pH (with $H=10^{-10}$)

$((S_j - \lim_{i \rightarrow \infty} S_i) / (S_1 - \lim_{i \rightarrow \infty} S_i))$

Fig. 14



Fig. 14 Fonction paramétrique du «1»

$$((S_3 - \lim_{\xi \rightarrow 0} S_3(\xi, 0)) / (S_1 - \lim_{\xi \rightarrow 0} S_1(\xi, 0))) = f((S_2 - \lim_{\xi \rightarrow 0} S_2(\xi, 0)) / (S_1 - \lim_{\xi \rightarrow 0} S_1(\xi, 0)))$$

Les points ξ et δ ont pour coordonnées les valeurs des pentes tracées à partir des points A et D, respectivement dans les graphes 16 & 17



Fig. 15

Fig. 15 idem fig. 14, mais avec $\lim_{\xi \rightarrow \infty} S_i(\xi, \infty)$

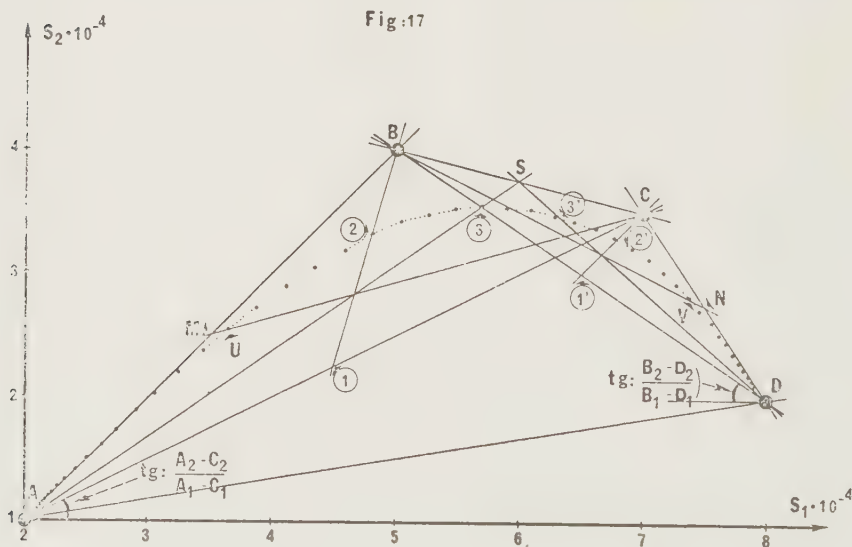
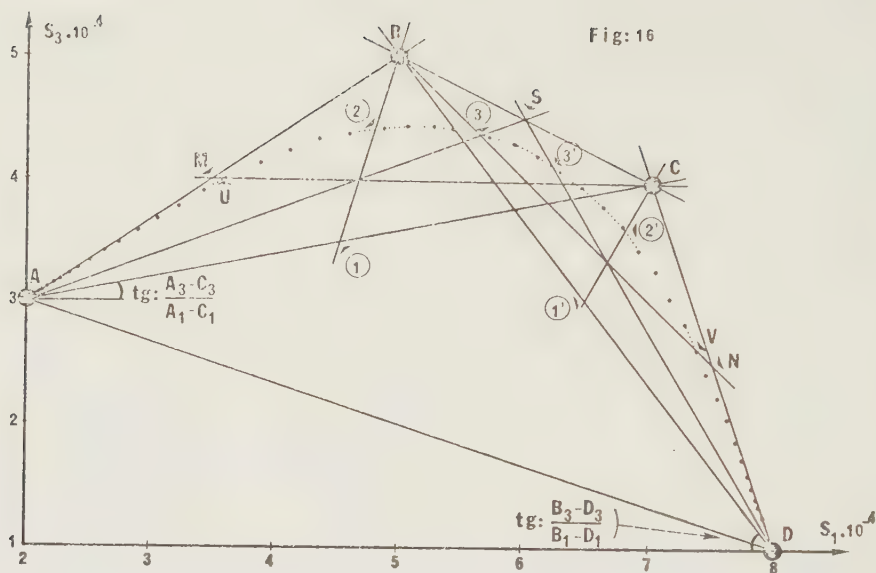


Fig. 16 et 17: Fonctions paramétriques du pH : $S_i = f(S_1)$

permettant l'obtention de la valeur des constantes d'équilibre grâce aux points , , , et '.

$$\frac{\frac{S_{-A_3}^{-3}}{d(S_{-A_1}^{-1})}}{\frac{S_{-A_2}^{-2}}{d(S_{-A_1}^{-1})}} = \frac{((C_3-A_3)(B_1-A_1)-(B_3-A_3)(C_1-A_1))\beta_1\beta_2+2\beta_1\beta_3H((B_1-A_1)(D_3-A_3)-(B_3-A_3)(D_1-A_1))+\beta_2\beta_3H^2((D_3-A_3)(C_1-A_3)-(C_3-A_3)(D_1-A_1))}{((C_2-A_2)(B_1-A_1)-(B_2-A_2)(C_1-A_1))\beta_1\beta_2+2\beta_1\beta_3H((B_1-A_1)(D_2-A_2)-(B_2-A_2)(D_1-A_1))+\beta_2\beta_3H^2((D_2-A_2)(C_1-A_1)-(C_2-A_2)(D_1-A_1))}$$

$$\frac{\frac{S_{-D_3}^{-11}}{d(S_{-D_1}^{-1})}}{\frac{S_{-D_2}^{-11}}{d(S_{-D_1}^{-1})}} = \frac{((B_3-D_3)(A_1-D_1)-(A_3-D_3)(B_1-D_1))\beta_1+2\beta_2H((C_3-D_3)(A_1-D_1)-(A_3-D_3)(C_1-D_1))+\beta_1\beta_2H^2((C_3-D_3)(B_1-D_1)-(B_3-D_3)(C_1-D_1))}{((B_2-D_2)(A_1-D_1)-(A_2-D_2)(B_1-D_1))\beta_1+2\beta_2H((C_2-D_2)(A_1-D_1)-(A_2-D_2)(C_1-D_1))+\beta_1\beta_2H^2((C_2-D_2)(B_1-D_1)-(B_2-D_2)(C_1-D_1))}$$

Développement des équations citées
aux pages 32 et 33.

Afin de déterminer B nous pouvons calculer et dessiner $\frac{S_3-D_3}{S_1-D_1} = h \left(\frac{S_2-D_2}{S_1-D_1} \right)$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{S_3-D_3}{S_1-D_1} &= \frac{(A_3-D_3) + (B_3-D_3)\beta_1 [H_3O^+] + (C_3-D_3)\beta_2 [H_3O^+]^2}{(A_1-D_1) + (B_1-D_1)\beta_1 [H_3O^+] + (C_1-D_1)\beta_2 [H_3O^+]^2} \\ \frac{S_2-D_2}{S_1-D_1} &= \frac{(A_2-D_2) + (B_2-D_2)\beta_1 [H_3O^+] + (C_2-D_2)\beta_2 [H_3O^+]^2}{(A_1-D_1) + (B_1-D_1)\beta_1 [H_3O^+] + (C_1-D_1)\beta_2 [H_3O^+]^2} \end{aligned} \right. \quad \text{FIG. 13 ET 15} \quad (40)$$

Ses bornes sont: si $H \rightarrow 0$ le point α'

Si $H \rightarrow \infty$ le point δ'

La tangente à la fonction u sera δ'

Prière de se rapporter à la page 37 pour le calcul exact de δ' .

$$\text{Si } H \rightarrow 0 \quad \delta'_0 = \frac{(B_3-D_3)(A_1-D_1) - (A_3-D_3)(B_1-D_1)}{(B_2-D_2)(A_1-D_1) - (A_2-D_2)(B_1-D_1)}$$

$$\text{si } H \rightarrow \infty \quad \delta'_{\infty} = \frac{(C_3-D_3)(B_1-D_1) - (B_3-D_3)(C_1-D_1)}{(C_2-D_2)(B_1-D_1) - (B_2-D_2)(C_1-D_1)}$$

Les deux tangentes aux points α' et δ' se coupent au point $\xi' \left(\frac{B_3-D_3}{B_1-D_1}, \frac{B_2-D_2}{B_1-D_1} \right)$

Si nous dessinons sur le graphe $S_2 = f(S_1)$ et à partir du point D, une droite de pente $(B_2-D_2)/(B_1-D_1)$, cette droite coupera la tangente au point A de la courbe au point B qui correspond à XH^{-2} pur.

Maintenant, les graphes $S_j = f(S_1)$ étant entièrement déterminées, nous connaissons les quatre sommets qui représentent chacun une espèce pure des équilibres considérés. D'autre part, nous connaissons les coefficients d'extinction molaire des espèces présentes.

Reste maintenant la détermination des constantes:

Nous pouvons admettre en première approximation que l'équilibre $XH_3 \rightleftharpoons XH^{-2}$ ne perturbe que très peu l'équilibre $X^{-3} \rightleftharpoons XH^{-2}$ et vice-versa. Ainsi, nous pouvons déterminer K_1 et K_3 grâce à la méthode utilisée précédemment

La lecture sur les graphes nous donne donc pK_1 et pK_3 .

Par contre, les droites SD et SA ne coupent pas en un point unique correspondant à $pH = pK_2$ du fait de l'interférence des équilibres perturbants.

Il nous faut donc faire une détermination dans une région moins perturbée.

Traçons comme dans le cas précédent les milieux O et O' des segments AC et DB respectivement.

Nous avons vu que les droites OB et $O'B$ couperont la courbe aux points:

$$pH \cong \frac{pK_2 + pK_3}{2} \quad \text{et} \quad pH \cong \frac{pK_1 + pK_2}{2}.$$

Ceci n'est pas très rigoureux car les valeurs ainsi obtenues seront légèrement perturbées. Toutefois, la précision de la moyenne des pK_2 sera généralement suffisante. Si nécessaire, un ajustage des courbes déjà très proches sera rapide. Mais, la précision des mesures n'excédant pas 1% généralement, cet ajustage sera probablement illusoire.

Cas où les bornes A et D ne sont pas accessibles à l'expérience (mais où nous nous trouvons tout de même dans une zone de pH où leur équilibre est impliqué) : nous opérerons comme dans le cas précédent.

II. 2. 2. 3. CAS avec plus de trois équilibres acide / base proche les uns des autres.

Ce cas est assez rare car grâce aux graphes $S_j = f(S_i)$, il est généralement possible de scinder le système en plusieurs sous-systèmes de degré inférieur. Il est toutefois possible de résoudre de tels systèmes grâce à une série de graphiques:

1) il nous faudra avoir des séries $f(pH)$ pour autant de longueurs d'onde (i) différentes qu'il y a de constantes à déterminer.

2) il faut tracer pour $i-1$ fonctions les graphes

$$\frac{S_i - A_i}{S_i - A_1} = f\left(\frac{S_{i-1} - A_{i-1}}{S_{i-1} - A_1}\right) \quad (41)$$

3) et tracer pour $i-1$ fonctions les graphes

$$\frac{S_i - N_i}{S_i - N_1} = f\left(\frac{S_{i-1} - N_{i-1}}{S_{i-1} - N_1}\right) \quad (42)$$

où N_i est le coefficient d'extinction molaire de l'acide non-dissocié à la longueur d'onde i .

4) puis dessiner

$$\frac{\frac{S_{i-1}-A_i}{S_1-A_1} - \left(\frac{S_{i-1}-A_i}{S_1-A_1} \right)_{(H \rightarrow 0)}}{\frac{S_2-A_2}{S_1-A_1} - \left(\frac{S_2-A_2}{S_1-A_1} \right)_{(H \rightarrow 0)}} = f \left(\frac{\frac{S_{i-1}-A_{i-1}}{S_1-A_1} - \left(\frac{S_{i-1}-A_{i-1}}{S_1-A_1} \right)_{(H \rightarrow 0)}}{\frac{S_2-A_2}{S_1-A_1} - \left(\frac{S_2-A_2}{S_1-A_1} \right)_{(H \rightarrow 0)}} \right) \quad (43)$$

$$\frac{\frac{S_{i-1}-N_1}{S_1-N_1} - \left(\frac{S_{i-1}-N_1}{S_1-N_1} \right)_{(H \rightarrow \infty)}}{\frac{S_2-N_2}{S_1-N_1} - \left(\frac{S_2-N_2}{S_1-N_1} \right)_{(H \rightarrow \infty)}} = f \left(\frac{\frac{S_{i-1}-N_{i-1}}{S_1-N_1} - \left(\frac{S_{i-1}-N_{i-1}}{S_1-N_1} \right)_{(H \rightarrow \infty)}}{\frac{S_2-N_2}{S_1-N_1} - \left(\frac{S_2-N_2}{S_1-N_1} \right)_{(H \rightarrow \infty)}} \right) \quad (44)$$

5) et ainsi de suite jusqu'à une équation du deuxième degré.

Les intersections des tangentes aux extrémités du dernier graphe donnent d'autres points si on dessine des graphes d'un degré plus élevé. Ainsi il devient possible d'obtenir toutes les intersections et de tracer le graphe $S_j = f(S_1)$ avec tous les points inconnus: B, C, M (nous connaissons A et N). Pourtant, ceci est très laborieux et il est bien plus facile de diviser le système en plusieurs parties.

II. 2. 2. 4, Cas où d'autres équilibres non-acide/base sont superposés

aux phénomènes mesurés: équilibre isomérique par exemple.

De tels problèmes, bien que complexes, sont solvables grâce aux mêmes principes.

Considérons un cas très simple:



$$\text{Y} + \text{XH} + \text{X}^- = R_{\text{tot}} \quad \frac{|\text{XH}|}{|\text{Y}|} = \alpha \quad \frac{|\text{X}^-| |\text{H}^+|}{|\text{XH}|} = K \quad \frac{|\text{XH}|}{|\text{X}^-| |\text{H}^+|} = \beta$$

$$\text{Le signal mesuré } S = \frac{\alpha + \beta \beta_H + \beta' \beta_H}{\alpha + \beta_H(\alpha + 1)} \quad \text{avec } \lim_{S_H \rightarrow 0} S = A \quad (45) \\ \lim_{S_H \rightarrow \infty} S = \frac{\beta \alpha + \beta'}{\alpha + 1}$$

Un graphe $S_2 = f(S_1)$ nous donnera aussi un segment de droite. Mais ses bornes ne seront plus les points

$$A \begin{cases} A_2 \\ A_1 \end{cases} \quad B \begin{cases} B_2 \\ B_1 \end{cases} \quad \text{mais } A \begin{cases} A_2 \\ A_1 \end{cases} \quad \text{et } U \begin{cases} \frac{B_2 \alpha + \beta'_2}{\alpha + 1} = u_2 \\ \frac{B_1 \alpha + \beta'_1}{\alpha + 1} = u_1 \end{cases}$$

Le milieu O du segment AU a pour coordonnées

$$O \begin{cases} \frac{\alpha(A_2+B_2) + B_2}{2\alpha} = O_2 = \frac{U_2+A_2}{2} \\ \frac{\alpha(A_1+B_1) + B_1}{2\alpha} = O_1 = \frac{U_1+A_1}{2} \end{cases}$$

or pour $pH = pK$

$$S_K = \frac{(A+B) + B_1}{2 + 1}$$

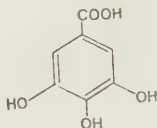
Il n'y a plus identité entre le milieu du segment et le point $pH=pK$. Toutefois, si nous connaissons α nous pouvons trouver le point S_K :

$$2\alpha, O_i = \frac{\alpha(A_i+B_i) + B_i}{2\alpha+1} \begin{cases} S_{2K} = \frac{2\alpha O_2}{2\alpha+1} \\ S_{1K} = \frac{2\alpha O_1}{2\alpha+1} \end{cases}$$

Et par lecture directe sur le graphe $S = f(pH)$ nous obtenons

$$\underline{pH = pK}$$

II. 3. APPLICATION: DETERMINATION DES CONSTANTES ACIDO-BASIQUES ET DES
COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOLAIRE DES DIVERSES PARTICULES PROVENANT
DE L'ACIDE GALLIQUE (3,4,5 trihydroxy acide benzoïque).



II. 3. 1. Partie pratique:

Les solutions d'acide gallique ont toutes été préparées dans un milieu de force ionique constante égale à 2.

Les solutions n'ont pas été tamponnées car l'acide gallique peut former des complexes avec de nombreuses substances (P.ex. phosphates et les borates (Réf. 11)) et de plus il fallait éviter toute absorption parasite et dans l'UV et dans le visible.

Les pH ont été fixés par des adjonctions adéquates de HCl ou de NaOH, la force ionique étant amenée à 2 par l'adjonction de la quantité subséquente de NaCl. Les mesures ont été faites de pH=1 à pH=14. (nous avons ainsi fait des mesures dans NaOH 2M et NaOH 10M, cette dernière sortant bien entendu de l'échelle de force ionique fixée)

Les solutions ont été préparées de la façon suivante:

- Préparation d'une solution (100 ml) de pH approximatif
- dégazage (min. 30 min) au moyen de N_2
- adjonction , sans azote, d'une solution stock d'acide gallique préalablement dégazée (robinet à trois voies et seringue de précision) et fraîchement préparée (maximum 4 heures).
- introduction dans une cuve spectrophotométrique par l'intermédiaire d'un système seringue-robinet à trois voies. Le trajet hors cuve s'effectue en tube de verre, raccords très peu perméables aux gaz, en butyl IIR
- mesure spectrophotométrique dans un colorimètre BECKMANN DBG double faisceau en réglant à chaque fois les longueurs d'onde manuellement
- mesure du pH à la sortie de la cuve, sous azote, avec un pH-mètre METROHM calibré grâce aux solutions tampons MERCK. Des études préalables nous ont montré que l'électrode utilisée répondait très bien même dans les milieux très basiques, à condition d'attendre suffisamment longtemps sa stabilisation.

Nous avons pris toutes ces précautions pour pouvoir:

- mesurer avec précision des pH même dans la zone pH 6 à 8
- disposer de solutions d'acide gallique absolument exemptes de produit de l'oxydation.

Les valeurs ainsi obtenues sont portées dans le tableau P. 56' et 56''

Puis les graphes $S = f(\text{pH})$ ont été lissés, un lissage graphique nous a paru tout à fait suffisant.

II. 3.2. Partie théorique et interprétation des résultats.

L'acide gallique de formule $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ a quatre fonctions ionisables:

l'une provenant du groupe carboxylique et les trois autres des groupes phénoliques, donc nous pouvons écrire:

$$S_i = \frac{A_i + B_i \beta_1 [\text{H}_3\text{O}^+] + C_i \beta_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + D_i \beta_3 [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + E_i \beta_4 [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{1 + \beta_1 [\text{H}_3\text{O}^+] + \beta_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}_3\text{O}^+]^4} \quad (20)$$

L'observation des courbes $S = f(\text{pH})$ nous a conduit à considérer le problème sous deux aspects:

FIG 18 > 23

- soit un système à quatre constantes éloignées
- soit un système à 1 constante et un système à trois constantes éloignées.

Dans le premier comme dans le deuxième cas il nous a fallu déterminer les coefficients d'absorption molaire de l'espèce la plus dissociée par extrapolation, (fig. 24) suivant le processus donné précédemment, du fait que cette espèce pure n'est pas accessible à la mesure.

Dans le deuxième cas, les extrémités de chaque graphe $S_j = f(S_i)$ ont elles aussi fait l'objet d'extrapolations pour avoir la valeur la plus exacte possible. (fig. n° 25)

Chaque partie "linéaire" des graphes $S_j = f(S_i)$ peut être affinée au moyen d'une régression linéaire de seconde espèce (en effet, les deux paramètres S_i et S_j sont tous deux eux-mêmes fonction du pH; de ce fait, si le pH est la variable indépendante S_i et S_j sont tous deux sujets à erreur). De plus, dans chaque segment il ne faut choisir que les points appartenants à la zone centrale du segment, afin de minimiser les distorsions dues aux équilibres antérieurs ou postérieurs à celui qui est considéré.

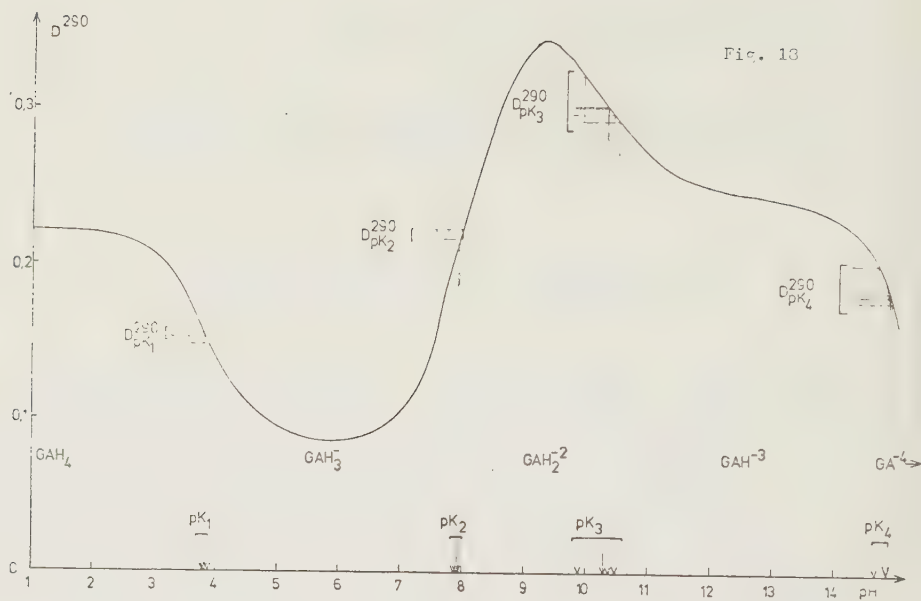


Fig. 13. D_{290} :

Graphes de la densité optique de l'acide gallique en fonction du pH et pour diverses longueurs d'onde.

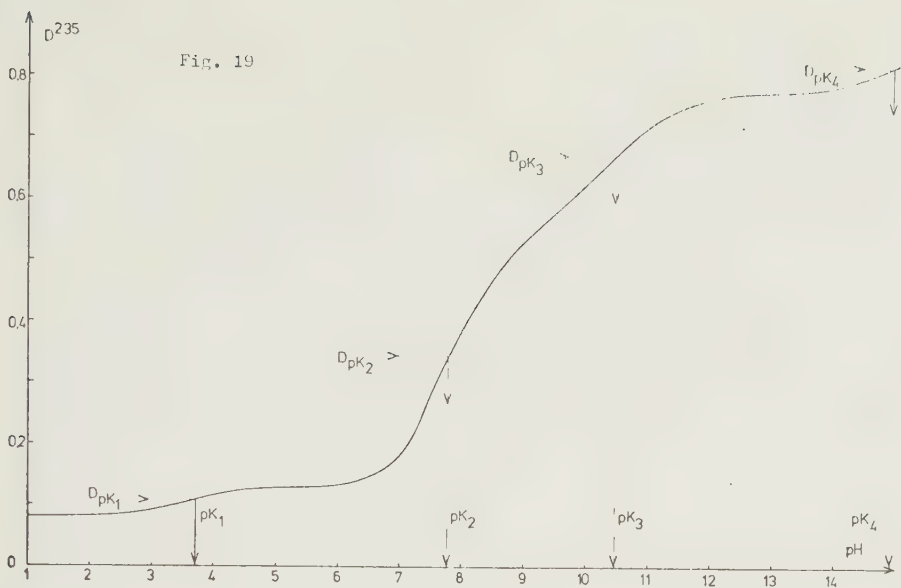




Fig. 21

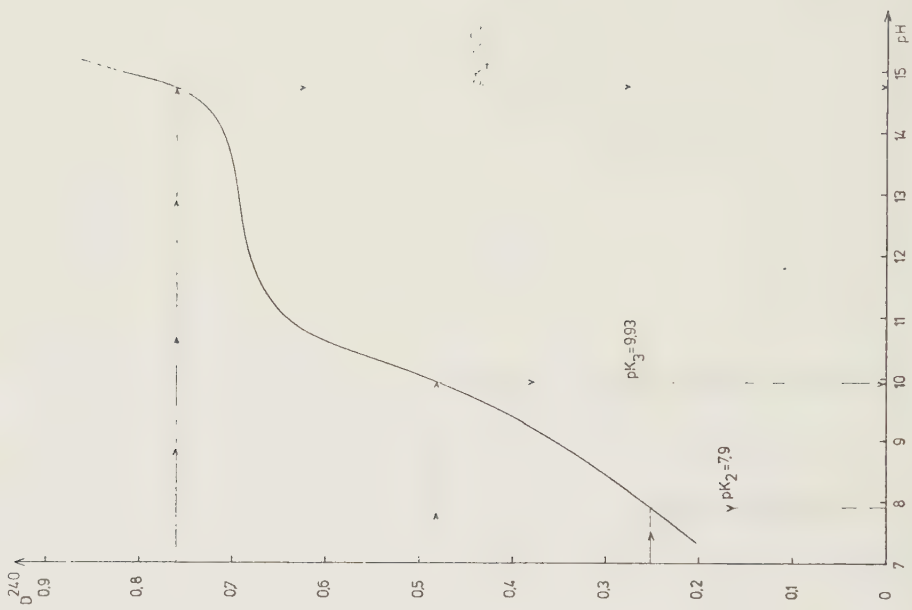


Fig. 22



Fig. 25: Extrapolation pour $D_{\text{GAH}_3^-}$

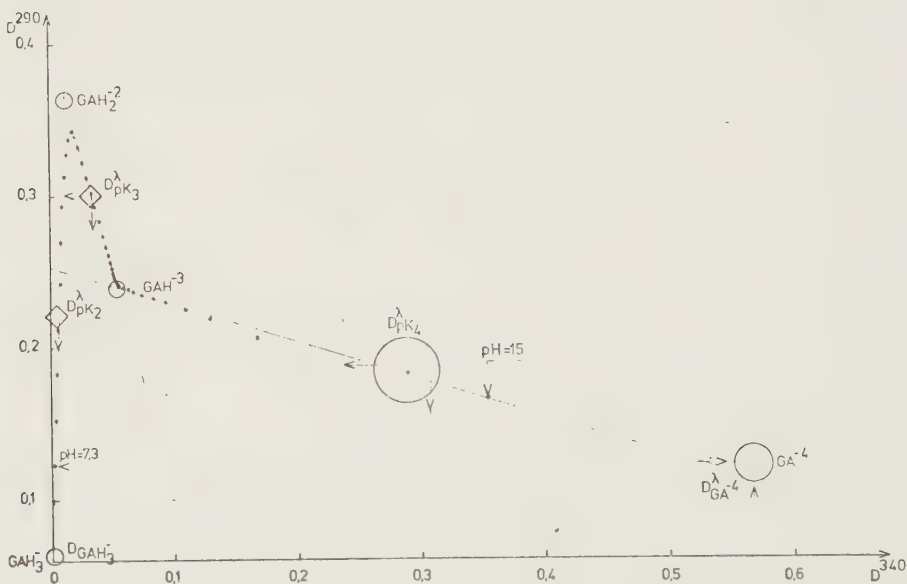


Fig. 26: Graphe de l'équation paramétrique du pil $D^{290} = f(D^{340})$



Fig. 27: Graphe de l'équation paramétrique du pH
 $D^{290}_{235} = f(D^{270}_{290})$

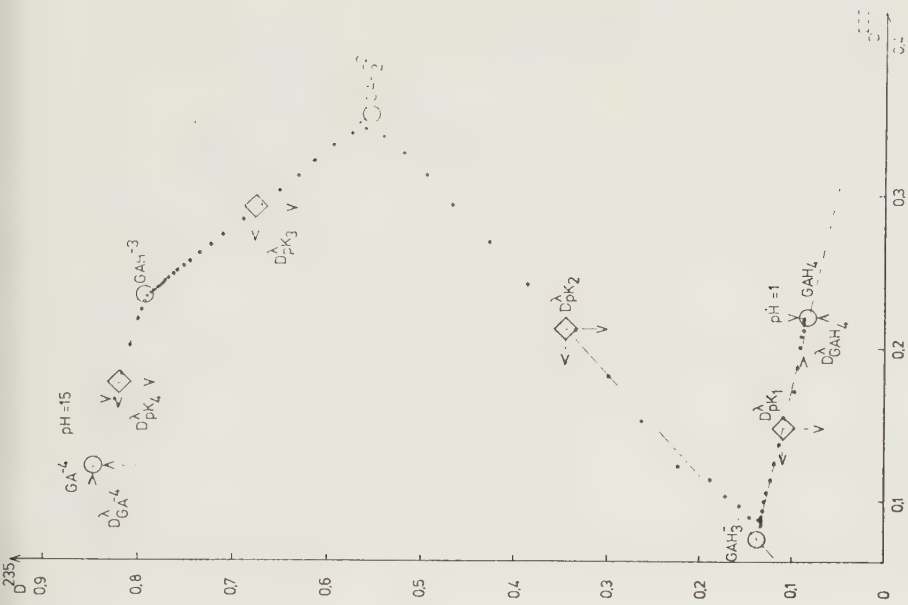


Fig. 28: Graphe de l'équation paramétrique du pH
 $D^{235}_{290} = f(D^{290}_{235})$

Fig. 29: Graphe de l'équation paramétrique du pH $D^{300} = f(D^{290})$

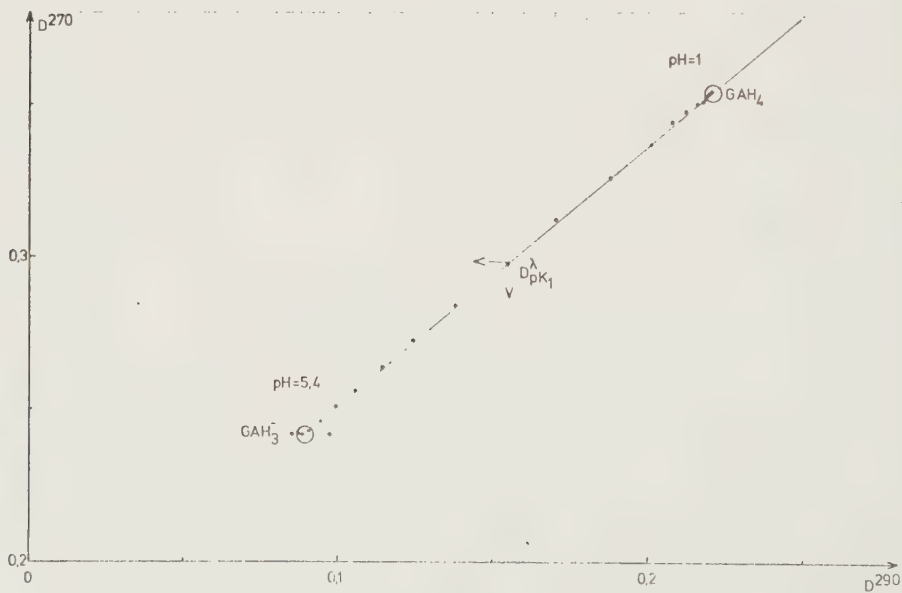
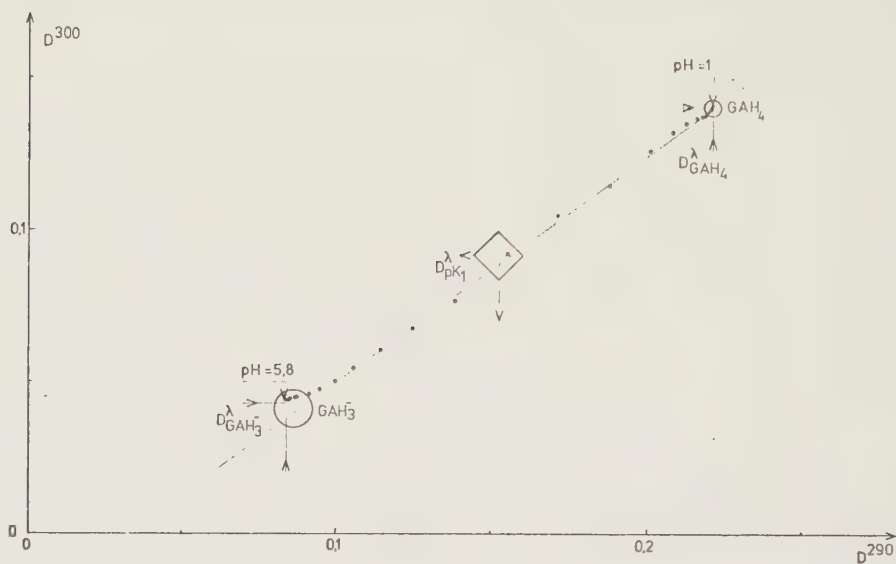


Fig. 30: Graphe de l'équation paramétrique du pH $D^{270} = f(D^{290})$

Nous avons ainsi déterminé les paramètres optométriques et thermodynamiques du système acide gallique.

si toutefois, les valeurs obtenues ne sont pas encore d'une exactitude suffisante il est possible de faire des ajustements sur les courbes $S = f(\text{pH})$, au moyen des relations:

$$S = \frac{A + B\beta_1 H + C\beta_2 H^2 + D\beta_3 H^3 + E\beta_4 H^4}{1 + \beta_1 H + \beta_2 H^2 + \beta_3 H^3 + \beta_4 H^4} \cdot GA_{\text{tot}} \quad (47)$$

en ajustant tout d'abord les points en zone basique (A et B étant les termes prépondérants) et puis les termes suivants jusqu'à bonne concordance entre la courbe expérimentale et la courbe théorique.

Toutefois, cet ajustement est essentiellement une satisfaction intellectuelle car les coefficients d'extinction molaires ainsi déterminés sont trouvés à $\pm 11\%$ dans le plus mauvais cas et les difficultés expérimentales ne laissent guère de chances quant à une amélioration réelle des résultats.

Coefficients d'extinction molaire des diverses particules: $GA_{tot} = 4 \cdot 10^{-5} M$

λ particules	<u>340</u>	<u>320</u>	<u>300</u>	<u>290</u>	<u>270</u>	<u>260</u>	<u>240</u>	<u>235</u> (nm)
GAH_4	7.5	375	3500	5525	8863	---	1550	2025
GAH_3^-	---	---	1100	2029 +194	6053	7775	---	3495
GAH_2^{-2}	353	4300	9100	8890 +115	5890	---	8350	13850
GAH^{-3}	1360	3925	5825	5940 +645	4025	---	16820	19850
GA^{-4}	13850	---	---	3025	3275	---	22300	21150

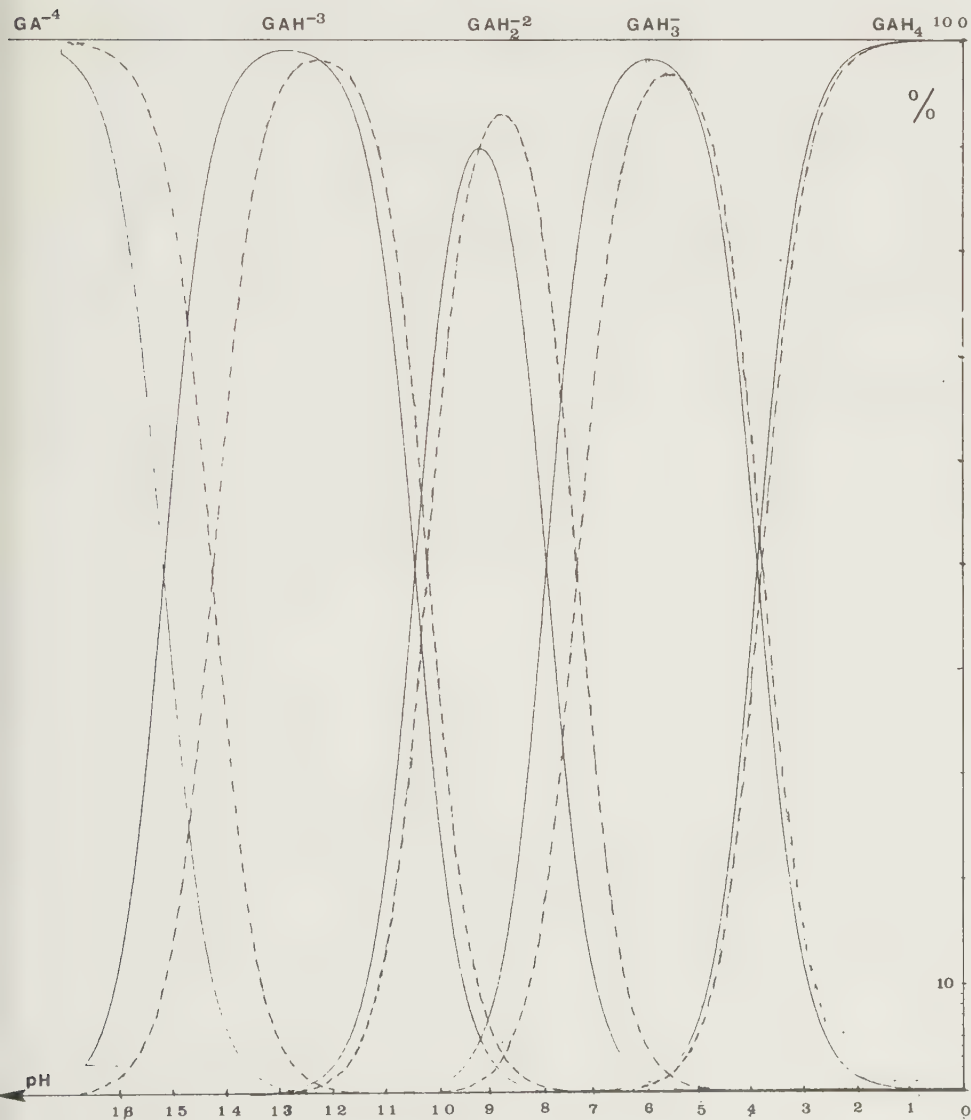
La figure 18 montre sur une courbe $f(pH)$ l'emplacement de chaque $pH = pK$ déterminé.

Un paramètre intéressant est constitué par les courbes limites:

% de chaque espèce = $f(pH)$, obtenue avec les valeurs limites des constantes déterminées. (fig.32).

Fig. 31: Pourcentage de chacune des particules en présence en fonction du pH,
pour les valeurs extrêmes des constantes d'équilibre obtenues.

————— valeurs max. des K_i
 - - - - - " " min. " "



Résultats expérimentaux :

λ D_{pK_i}	340	300	290		270	240	235 (nm)
D_{pK_1}		0.092	0.152 0.1458	0.1554 0.1461	0.2983		0.1105
D_{pK_2}			0.221 0.2197 0.2132	0.2209 0.2138	0.239		0.347
D_{pK_3}	0.0339		0.300 0.2958 0.2822	0.3202 0.3023 0.2823	0.1985 0.203	0.4782 0.4309	0.6797
D_{pK_4}	0.304		0.1801 0.1815 0.1645	0.2005 0.1880 0.1649	0.1461 0.1506	0.7573 0.7598	0.8256

Résultats expérimentaux :

λ pK	340	300	290		270	240	235 (nm)
pK_1		3.80	3.9 3.81	3.79	3.75		3.9
pK_2			7.93 7.92	7.93 7.91	7.90		7.91
pK_3	10.33		10.34 10.45 10.72	9.95 10.30	10.45 10.29	9.15	10.75
pK_4	14.91		14.91 14.91 15.1	14.71 14.85	14.83 14.69	14.71	15.1

La moyenne des pK_1 est de 3.82 (3.88 $\rightarrow$ pK_1 $\rightarrow$ 3.77); celle des pK_2 7.92 (7.93 $\rightarrow$ pK_2 $\rightarrow$ 7.91)
la moyenne des pK_3 10.28 (10.13 $\rightarrow$ pK_3 $\rightarrow$ 10.50); celle des pK_4 14.85 (14.74 $\rightarrow$ pK_4 $\rightarrow$ 15.01)

Tableau des densités optiques de chacune des espèces pures déterminées expérimentalement à partir des données précédentes:

espèce \ λ	<u>340</u>	<u>300</u>	<u>290</u>		<u>270</u>	<u>240</u>	<u>235</u> (nm)
GAH ₄		0,140	0,221	0,221	0,3545		0,081
GAH ₃ ⁻		0,044	0,0820 0,0897 0,0712	0,0815 0,0896 0,0705	0,2421 0,2422		0,1398 0,1400
GAH ₂ ⁻²	0,0141 0,0140		0,3603 0,3605 0,3497 0,3563	0,3614 0,3610 0,3496 0,3559	0,2358	0,3339 0,3342	0,5542
GAH ⁻³	0,0542 0,0532		0,2391 0,2794 0,2419 0,2080	0,2391 ¹⁾ 0,2806 0,2549 0,2087	0,1611 0,1701	0,6225 0,6676	0,8051 0,8049
GA ⁻⁴	0,554		0,121		0,131	0,892	0,846 ²⁾

1) les grandes différences pour D^{290} proviennent probablement du lissage des courbes.

2) extrapolations

Calculons maintenant les moyennes du tableau précédent:

λ ESPECE	340	300	290	270	240	235 (nm)
GAH ₄		0.140	0.221	0.3545		0.081
GAH ₃ ⁻		0.044	0.08075 $\pm$ 0.00775	0.24215		0.1399
GAH ₂ ⁻²	0.01405		0.3568 $\pm$ 0.0046	0.2358	0.33405	0.5542
GAH ₁ ⁻³	0.0537		0.24396 $\pm$ 0.0258	0.1656	0.64505	0.8050
GA ⁻⁴	0.554		0.121	0.131	0.892	0.846

II.4. CONCLUSIONS.

En conclusion, cette méthode graphique de détermination des données optométriques et des données thermodynamiques d'un système complexe possède les avantages suivants:

- quantité relativement réduite de données expérimentales nécessaires (toutefois, leur nombre peut paraître grand, mais il y a beaucoup de paramètres),
- rapidité du calcul et de l'élaboration des graphiques,
- bonne exactitude, favorisant une attitude critique vis-à-vis des données, car la méthode est comparative,
- possibilités d'affinage pour l'obtention de valeurs encore plus exactes.

CHAPITRE III ;

ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'AUTO-OXYDATION DE L'ACIDE

GALLIQUE EN MILIEU BASIQUE.

III. 1. Introduction

Dans cette partie, nous avons essayé :

- de déterminer les divers intermédiaires prenant naissance lors de la réaction entre l'acide gallique et l'oxygène en milieu basique,
- de définir un schéma cinétique cohérent le plus proche possible des observations qui nous sont accessibles.

Cette étude se heurte à beaucoup de difficultés d'ordre pratique qui se situent à deux niveaux :

- afin de pouvoir observer une réaction homogène et non pas hétérogène, nous avons dû travailler avec des solutions d'oxygène (et non pas faire barboter celui-ci dans le milieu réactionnel), ce qui limite les concentrations en oxygène accessible . De plus, aucun moyen analytique n'est assez rapide pour suivre la concentration en oxygène, donc nous avons toujours dû travailler avec la même concentration en oxygène en variant uniquement celle de l'acide gallique qui nécessairement est alors très peu concentrée. Ceci est un ennui tant pour l'isolation des intermédiaires que pour la détection cinétique de ceux-ci.

- les essais que nous avons faits nous ont amené à utiliser deux méthodes pour l'étude cinétique : la spectrophotométrie U.V. visible et la fluorescence (des essais par des méthodes électrochimiques ont été effectués et ont été abandonnés du fait du manque de reproductibilité des phénomènes, dû probablement à la polarisation des électrodes).

Toutefois, le corollaire des méthodes utilisées est un certain manque de sélectivité (interférence de bandes d'absorption par exemple) .

Nous pensons malgré tout avoir réussi à éclaircir un peu le problème de cette auto-oxydation.

II. 2. - PARTIE EXPERIMENTALE

III. 2. 1. Isolation des produits intermédiaires.

Pour rester dans les conditions de la cinétique, nous avons travaillé avec des solutions 4.10^{-5} M en acide gallique, la procédure étant la suivante :

solution a : NaOH env. 0,1 M (les pastilles de soude étant soigneusement lavées préalablement afin d'éliminer les carbonates), saturée en O_2 (courant de O_2).

solution b : acide gallique 10^{-2} M fraîchement préparée, et saturée en N_2 .

La réaction est effectuée comme suit:

Un litre de solution a et 4 ml de solution b sont très rapidement mélangés sous courant d'oxygène puis, environ 10 secondes après nous ajoutons 10 ml de HCl concentré afin d'arrêter la réaction. La solution ainsi obtenue subit alors une série d'extractions:

1- avec des portions de 20 ml d'un mélange chloroforme-ether éthylique 4:1 jusqu'à ce que l'extrait soit quasiment incolore (4 à 5 fois). La couleur de l'extrait est rouge.

2- avec de l'ether éthylique par portions de 20 ml , 3fois. La couleur de l'extrait est orange.

3- avec de l'acétate d'éthyle par portions de 20 ml, 2 à 3 fois. La couleur obtenue est brun-rouge.

4- la solution aqueuse qui reste est jaune.

La même opération est répétée 5 à 6 fois, chaque phase d'extraction étant rajoutée à sa correspondante, puis concentrée au Rotavapor jusqu'à 1 à 2 ml. Nous obtenons donc les phases 1, 2, 3, et 4.

Nous avons essayé alors de purifier chaque phase par chromatographie descendante sur colonne. Après de multiples essais, le support le plus apte à la séparation s'est avérée être la cellulose; en effet les diverses silices et alumines produisent soit une absorption irréversible soit un changement dans la nature même des produits extraits (oxydation catalytique?).

La préparation des colonnes de cellulose était effectuée comme suit:

100 g de cellulose sont mis en suspension dans 200 ml de chloroforme. Les colonnes

utilisées ont 2,5 cm de diamètre et 15 cm de longueur, elles sont bloquées au moyen d'un tampon de laine de verre à l'extrémité inférieure et avec un papier filtre à l'extrémité supérieure. Le remplissage se fait peu tassé. L'élution est effectuée avec les solvants suivants:

- 5) CHCl_3 - ether éthylique 4 : 1, la couleur observée est jaune
- 6) ether éthylique, le produit rosé se décomposant pendant l'

opération

- 7) n-butanol, produit brun
- 8) acétate d'éthyle ou éthyl méthyl cétone, produit brun
- 9) méthanol (lavage)
- 10) eau, produit jaune-orangé

chacun recueilli en petites fractions, tête et queue sont éliminées.

La séparation est vérifiée par chromatographie ascendente sur papier ou sur couche mince de cellulose acétylée sur support plastique, la migration étant effectuée grâce à un mélange ether-acide acétique 9 à 1. Ces chromatogrammes sont alors développés dans des vapeurs d'iode.

Dans tous les cas, il reste un produit adsorbé au niveau du spot de départ, produit très polaire qui se désorbe que par du NaOH dilué. Sur le front de migration du solvant nous observons toujours des traces d'acide gallique. Les produits de la chromatographie sur colonne ne sont donc jamais totalement purs.

Nous avons fait des essais de purification par chromatographie sur couche mince de cellulose acétylée, toutefois la séparation bien que meilleure ne donne pas suffisamment de produits pour travailler correctement et de plus ils semblaient évoluer; aussi nous nous sommes contentés des produits obtenus par l'autre méthode.

Nous avons ensuite soumis nos produits à une série d'analyses:

- l'analyse élémentaire
- la spectrométrie de masse
- RMN
- UV visible
- IR

Les meilleurs renseignements sont obtenus grâce à la spectrométrie de masse qui indique: - dans la fraction 5) un produit de masse moléculaire 264 qui confirme l'existence de purpuro-galline-carboxylique (acide 3,4 benzotropolone 6 carboxylique) que nous appellerons désormais P par commodité.

- dans la fraction 10) pas de pic moléculaire net mais des traces jusqu'à des poids moléculaires assez élevés, ce qui suggère l'existence d'un polymère

- dans les fractions 5) et 7) nous trouvons de la " P " et un produit de PM 281 , et un autre de PM 236 pouvant correspondre à la formule II, voir annexe, tous deux en petite quantité

- dans la fraction 6) nous n'observons pas de pic moléculaire net mais des traces d'acide gallique et un pic assez intense à 147.

De nos données et en s'appuyant sur celles de la littérature (voir bibliographie) nous pouvons donc penser obtenir :

- de la P (PM 264), ceci est confirmé par la présence de $C=O$ de la tropolone, très fortement déplacé à 1620 cm^{-1} en infrarouge et par l'analyse élémentaire du produit provenant de la solution aqueuse restante qui nous donne

C % = 60,05

H % = 3,76

O % = 36,19

correspondant à peu près à $(C_9H_7O_4)_n$.

- probablement du 3,4 anhydride 6 carboxylique tropolone voir III. 5. 1.

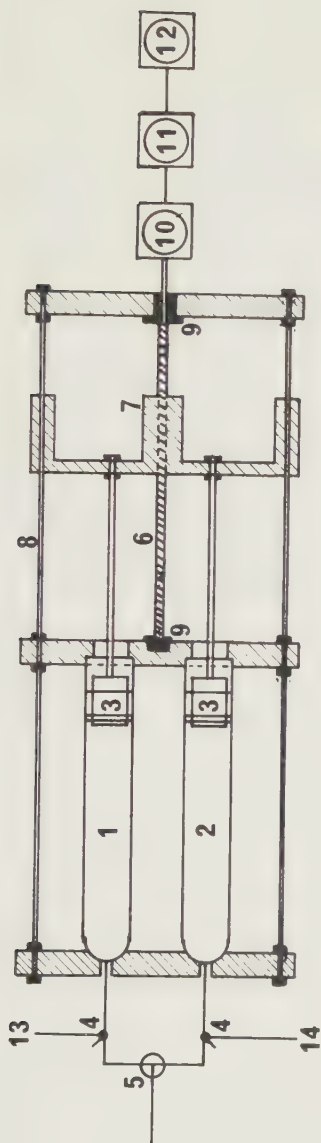
- des produits d'oxydation de plus faible PM non identifiés

- des polymères (ayant un motif de PM de 170, ce qui correspond au PM de l'acide gallique) .

III. 2 . 2. Appareillage et technique.

III. 2 .2, 1, Appareillage

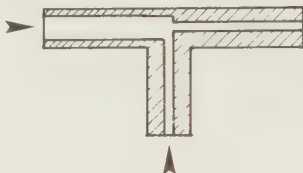
Les études cinétiques ont été conduits par fluorescence et par spectrophotométrie (Hitachi Perkins Elmer et Beckmann DBG respectivement) et les pH mesurés par un pHmètre Métrohm . Nous avons été conduit à construire nous-mêmes un appareillage qui permettait de faire des mesures en veine continue ainsi que des mesures à flot arrêté avec un volume mort et un temps mort très faibles.



- | | | | |
|---|-------------------------|----|---|
| 1 | SERINGUE (NaOH+GA) | 8 | GUIDES |
| 2 | SERINGUE (H_2O+O_2) | 9 | GARNITURES EN TEFLON |
| 3 | PISTONS | 10 | INVERSEUR DE SENS DE ROTATION |
| 4 | ROBINETS A TROIS VOIES | 11 | MOTEUR 1/6 CV |
| 5 | TE MELANGEUR | 12 | VARIATEUR ELECTRONIQUE DE VITESSE |
| 6 | VIS MOTRICE | 13 | ARRIVEE DE LA SOLUTION (NaOH + GA) |
| 7 | ECROU MOTEUR | 14 | ARRIVEE DE LA SOLUTION ($H_2O + O_2$) |

SCHEMA DE L'APPAREILLAG

Nous avons fait un système de mélange très simple mais efficace au moyen d'un té de verre:



le système d'injection est constitué par deux seringues de verre ($\varnothing$ 55 mm, 1:60 cm, volume utile 0,45 l) avec des pistons en Teflon et caoutchouc type Gacko (réf. Angst & Pfister), résistant aux bases concentrées, les raccords reliant les diverses tubulures en verre étant constitués du même matériel. Le mélange arrive dans une cuve de fluorimétrie placée soit dans le spectrophotomètre soit dans le colorimètre. Les pistons sont mus par l'intermédiaire d'une vis au pas de 1,5 tournant grâce à un moteur de 1/6 de CV, muni d'un variateur de vitesse. Le système de mélange a été testé au moyen d'une solution de fluorescéine dans NaOH 0,1 N mélangé avec NaOH 0,1 N dans les proportions de 1 à 1. Même à la plus grande vitesse d'injection la densité optique observée est bien la moitié de la solution de départ, donc le mélange se fait bien dans la proportion 1 à 1 et arrive dans la cuve parfaitement mélangé.

Le temps mort à pleine vitesse d'injection est de 0,1 sec, ce temps étant calculé:

- par mesure du volume mort des tuyaux (1,15 ml avec le minimum de tuyaux) et
- par mesure par pesée et chronomètre du débit du système (12 ml/sec à pleine vitesse)

Le rapport $V_{\text{mort}} / \text{débit} = 0,096 \text{ sec.}$

III. 2. 2. 2. Technique

Préparation des solutions

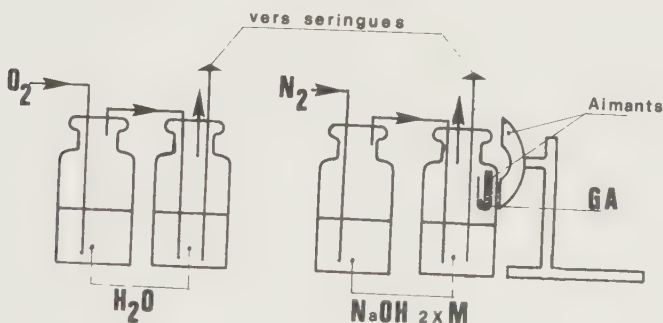
Soit à préparer une solution x M en NaOH et y M₁ en acide gallique .

Nous préparons une solution 2 x (1 l) de NaOH à partir de titrisols Merck

frachement préparée avec H_2O déminéralisée ou bidistillée suivant la méthode spectrophotométrique utilisée ultérieurement, et tout de suite dégazée très soigneusement par barbotage de N_2 (min. 30 min.). On suspend au dessus de cette solution (voir schéma 3) un cristallisateur contenant (2 . 188 . y) g d'acide gallique (acide gallique . H_2O . PM 188), ceci afin d'éviter toute manipulation après le dégazage. Au dernier moment, l'acide gallique est lâché dans la soude, l'azote barbotant toujours.

Parallèlement, un litre d'eau déminéralisée ou bidistillée (pour la fluorescence) est saturé en oxygène. Pour les conditions moyennes de pression, la température étant toujours de 25°C , cette solution contient de 36 à 39 ppm de O_2 , ce qui correspond à une solution de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $1,129 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Ceci donne après mélange 1 à 1 la solution réactionnelle qui sera x en NaOH, y en acide gallique et entre $5,625 \cdot 10^{-4}$ et $6,09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en O_2 .

Malheureusement, la nature même du réactif interdit une exactitude plus grande. Nous avons donc utilisé comme plus grande concentration en acide gallique une solution $4 \cdot 10^{-5} \text{ N}$, soit d'un rapport 1 à 15 avec l'oxygène.



DETAILS DE L'APPAREILLAGE

III. 3. CINETIQUE

III;3. 1. Examen des résultats

Nous donnerons d'abord la liste des symboles utilisés:

GA	acide gallique (ou sa forme dissociée)
P	purpuro galline carboxylique
SQ*	semiquinone de l'acide gallique
CT	complexe de transfert de charge de deux SQ*
Po	polymère
X	produits d'oxydation de P
Y	produits d'oxydation de X

Après examen des courbes cinétiques précédentes nous constatons que les seules courbes de décroissance utilisables concernant l'acide gallique, sont les courbes de fluorimétrie. En effet, des courbes d'absorption à 235 nm sont soumises à une interférence: au départ il y a addition d'un signal provenant probablement du premier intermédiaire et la courbe de décroissance passe par un maximum ce qui n'est compatible avec aucun schéma cinétique sans cette explication.

L'examen des courbes cinétiques du premier intermédiaire (fig.32-41) nous montre que nous avons à faire à une réaction complexe. En effet, pour un même pH (fig.41) le maximum de la courbe se déplace selon la concentration en produit de départ, ce qui n'est pas cohérent avec une série de réactions de premier ordre. De plus, il semble aussi, lorsque l'acide gallique est constant et que le pH diminue (fig. 38), qu'il y ait une contribution d'un produit se formant essentiellement en milieu peu basique.

L'anamorphose semi-logarithmique des courbes de décroissance de GA suivies par fluorimétrie ne nous permet pas de déterminer un ordre précis par rapport

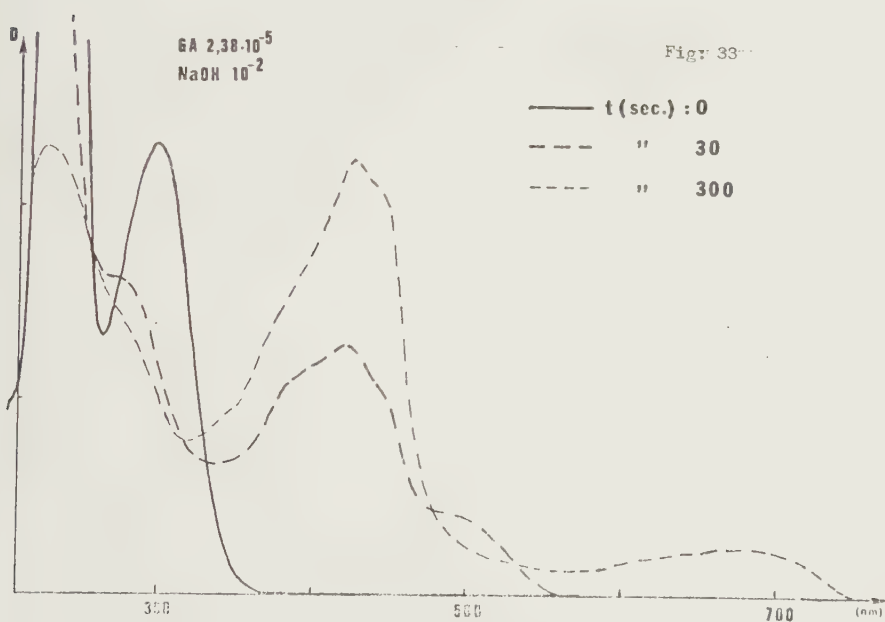
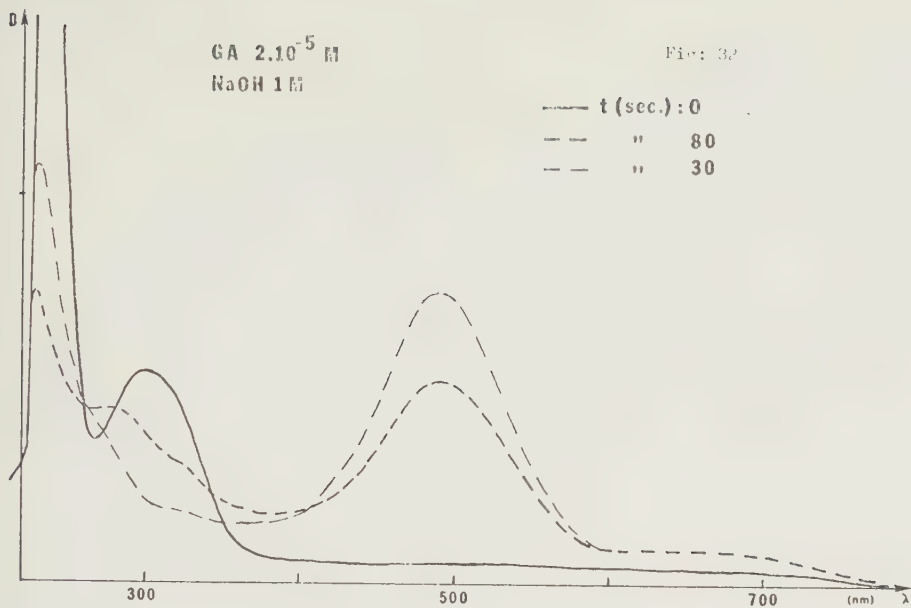


Fig. 32, 33 et 34:

Spectres UV-visible de l'acide gallique et évolution au cours du temps et pour divers pH.

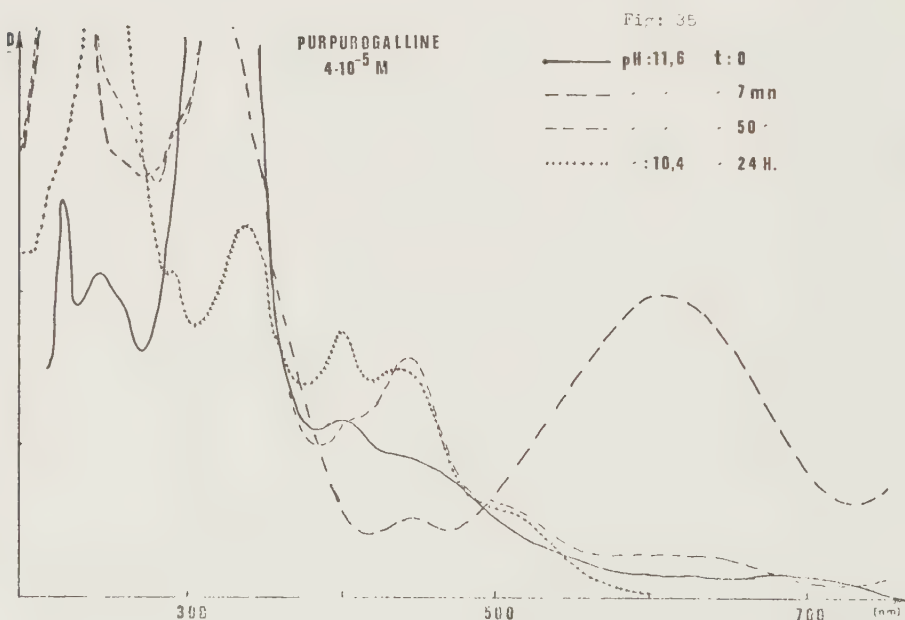
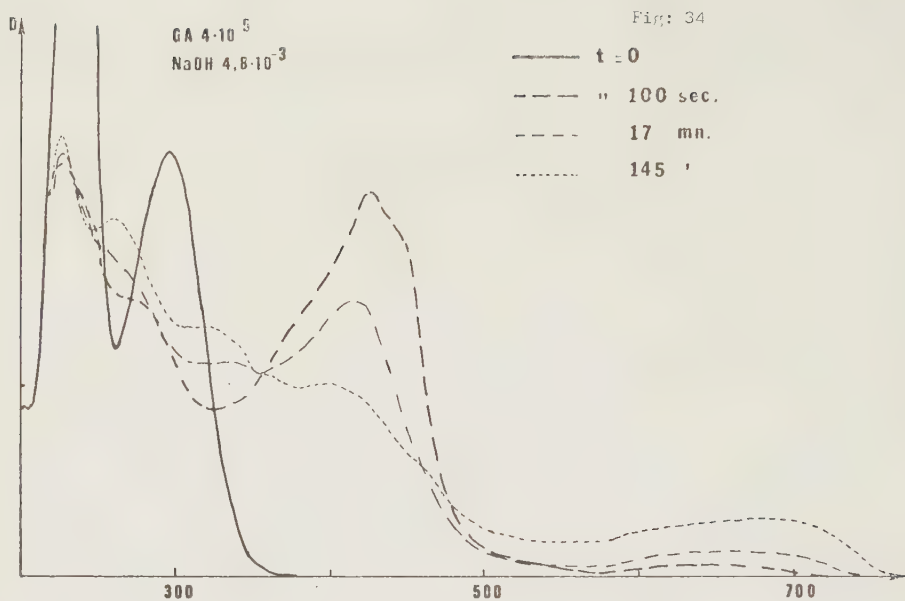
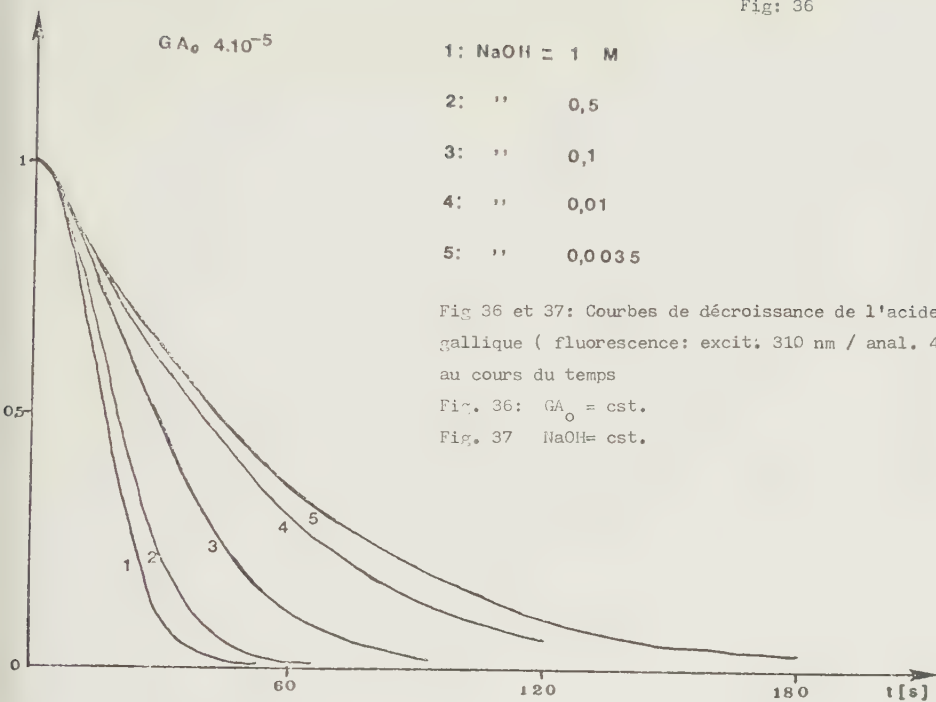


Fig. 35: spectre UV - Visible de la purpuro-galline et évolution au cours du temps et pour divers pH.

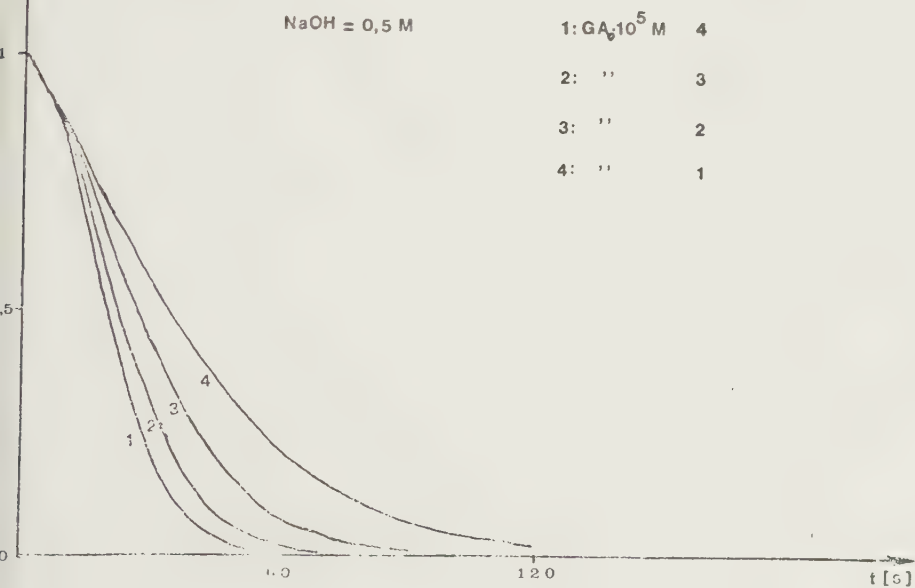
D (valeur normalisée)

Fig: 36



D (valeurs normalisée)

Fig: 37



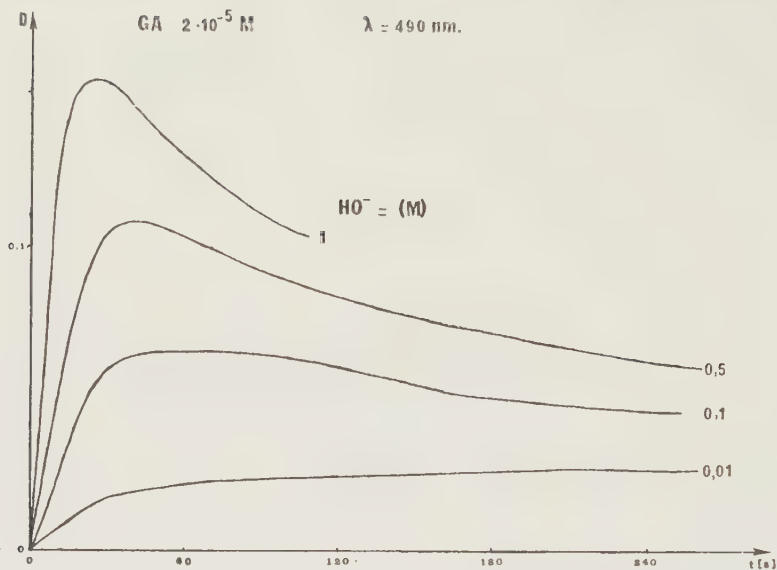


Fig. 38: Courbe de formation du premier intermédiaire (colorimétrie 490 nm)
en fonction du temps et du pH ($\text{GA}_0 = \text{cst.}$)

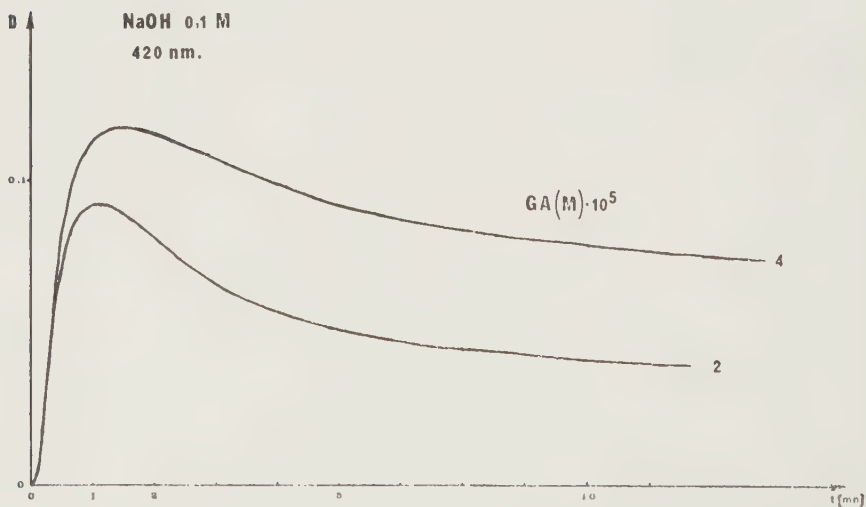


Fig. 39: Courbe de formation du deuxième intermédiaire (colorimétrie 420 nm)
en fonction du temps et de GA_0 (pH = cst.).

Fig. 41: quelques amorphoses semi-logarithmiques

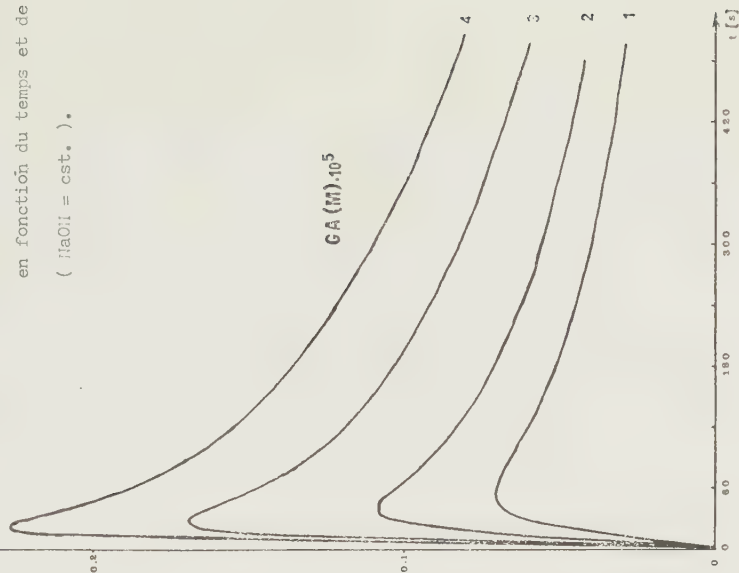


Fig. 42

NaOH : 0.5 M

490 nm.

Courbes de formation du premier intermédiaire (col. 490 nm) en fonction du temps et de GA_0 ($\text{NaOH} = \text{cst.}$).



à l'acide gallique:

- pour des pH peu alcalins, la courbe $\ln (GA) = f(t)$ est linéaire pour des concentrations comprises entre 5 et 80% de l'acide gallique initial, avec un coefficient de régression de l'ordre de 0.999. (Fig. 41)

- pour des pH moyennement alcalins, elle est linéaire de 10 à 85%

- et pour des pH très alcalins de 25 à 90%.

Si nous déterminons malgré tout la pente de ces parties linéaires que nous appellerons K_{obs} (en ayant changé de signe) nous nous rendons compte que:

- K_{obs} augmente si GA augmente
- K_{obs} augmente si $|OH^-|$ augmente

GA.10 ⁵ M OH ⁻ M	1	2	3	4	5
1				1.71 10 ⁻¹	
0.5	4.12 10 ⁻²	6.39 10 ⁻²	9.4 10 ⁻²	1.11 10 ⁻¹	1.45 10 ⁻¹
0.2				7.76 10 ⁻²	
0.1	2.4 10 ⁻²	4.37 10 ⁻²		5.9 10 ⁻²	
0.05				4.3 10 ⁻²	
0.01	2.2 10 ⁻²	2.6 10 ⁻²	3.03 10 ⁻²	2.61 10 ⁻²	
0.0035				2.1 10 ⁻²	

Tableau K_{obs} (s⁻¹) = f(GA₀, |OH⁻|)

III. 3. 2. Décroissance de l'acide gallique

Si pour la colonne du tableau précédent $GA_0 = 4 \cdot 10^{-5} M$, nous traçons un graphique :

$$\log K_{\text{obs}}(\text{GA}) = f(\log |\text{OH}^-|) \quad \text{où GA constante pour tout } |\text{OH}^-|$$

nous pouvons faire le tableau suivant:

$ \text{OH}^- (M)$	1	0.5	0.2	0.1	0.05	0.01
$K_{\text{obs}} (s^{-1})$	0.171	0.111	0.0756	0.059	0.043	0.0261
$\log \text{OH}^- $	0	-0.3	-0.7	-1	-1.3	-2
$\log K_{\text{obs}}$	-0.767	-0.955	-1.121	-1.229	-1.367	-1.583

Ce tableau nous donne le graphe suivant qui représente une droite

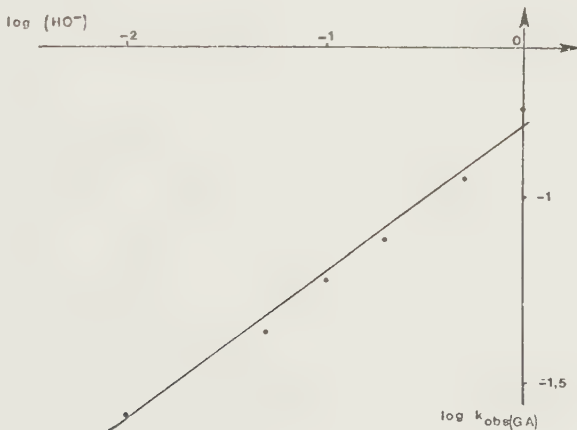
$$\log K_{\text{obs}}(\text{GA}) = -0.815 + 0.402 \cdot |\text{OH}^-|$$

avec un coefficient de régression de 0,993 ou écrit différemment

$$K_{\text{obs}}(\text{GA}) = 0.443 \cdot (\text{OH}^-)^{0.402}$$

soit encore

$$K_{\text{obs}}(\text{GA}) \cong 0.443 \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} \quad (48)$$



Si maintenant nous traçons un autre graphe pour des concentrations de OH^- constantes (0,5 M) :

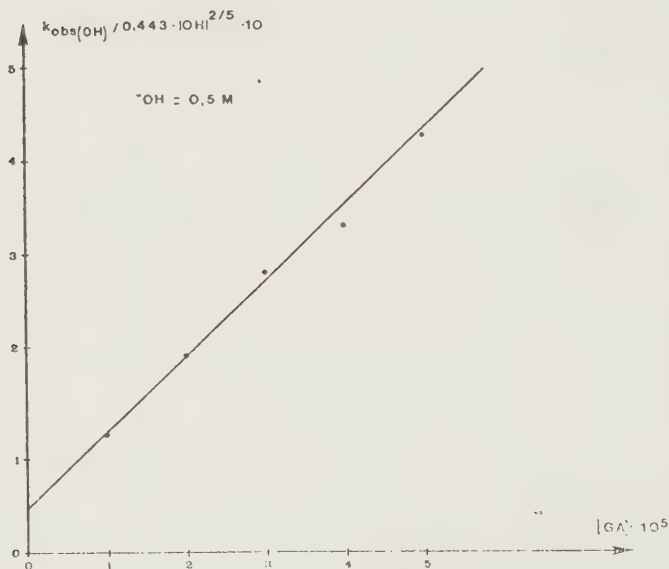
$$K_{\text{obsOH}} / 0,443 \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} = f(\text{GA}_0) = A$$

nous obtenons le tableau suivant :

GA 10^{-5} (M)	1	2	3	4	5
K_{obsOH^-} (s^{-1})	0.0412	0.0639	0.094	0.111	0.145
A	0.1227	0.1903	0.28	0.3306	0.432

Un tel graphe est représenté par une droite (coefficient de corrélation 0,996)
et d'équation :

$$K_{\text{obsOH}^-} / 0,443 \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} \cong 7587 \cdot \text{GA}_0 + 0,04349 \quad (49)$$



Il vient donc alors

$$k_{\text{obs}} \cong (7587 \cdot \text{GA}_0 + 4,35 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,443 (\text{OH}^-)^{2/5}$$

$$k_{\text{obs}} \cong 3361 \cdot \text{GA}_0 \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} + 1,927 \cdot 10^{-2} \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} \quad (50)$$

A partir de cette expression de k_{obs} nous pouvons recalculer des valeurs pour diverses concentrations d'acide gallique et de soude. Ces valeurs sont réunies dans le tableau suivant:

GA 10^5 OH ⁻ M	1	2	3	4	5
1				0,154	
0,5	0,0401	0,0655	0,091	0,116	0,142
0,2				0,0807	
0,1	0,021	0,0344	0,0478	0,0612	
0,05				0,0463	
0,01	0,0084	0,0137	0,019	0,0244	
0,0035				0,016	

La comparaison entre le tableau des valeurs expérimentales et le tableau des valeurs calculées montre en général un bon accord.

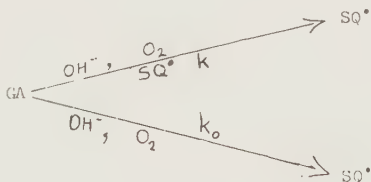
Toutefois, les courbes de décroissance ne correspondent pas à une exponentielle pure, aussi devons-nous chercher l'explication de cette perturbation;

il est à remarquer que l'allure de premier ordre n'est prise qu'après un certain temps. De plus, la formulation (49) de la constante observée où la concentration en acide gallique initiale apparaît, peut nous faire penser à une réaction auto-catalytique au moins pour son premier membre, ceci après avoir écarté l'hypothèse d'une impureté catalysant la réaction et contenue dans l'acide gallique.

En effet , dans un tel cas la courbe aurait été malgré tout une exponentielle pure. De plus, nous avons analysé par absorption atomique les impuretés métalliques contenues dans ce produit, et bien qu'ayant trouvé des traces de fer (de 2 à 5 ppm), des expériences menées en présence de diverses concentrations de Fer II n'ont pas changé sensiblement les constantes obtenues. Et aussi, l'emploi d'acide gallique recristallisé plusieurs fois et de NaOH supra-pur n'ont pas apporté de différence.

Pour récapituler, nous pouvons donc penser à une réaction autocatalytique, parallèle à une réaction non catalytique. La superposition des courbes (36) représentant la croissance de l'acide gallique à concentration constante et des courbes (38) de l'apparition du premier intermédiaire (premier intermédiaire car il n'y a pas de point d'inflexion) dans les mêmes conditions, nous montre que cet intermédiaire s'accumule et ne commence à se dégrader d'une façon très importante qu'après environ 80% de la disparition de l'acide gallique. Nous pouvons donc, dans une première et grossière approximation considérer le système où l'intermédiaire est le produit final, donc en ignorant les réactions postérieures.

En toute probabilité, (signal R.P.E., littérature) l'intermédiaire est la semi-quinone $SQ^{\bullet}$ de l'acide gallique. Le mécanisme sera alors :



k et k_0 étant des constantes apparentes :

$$\begin{aligned}
 k &= k' \cdot (\text{O}_2)^x \cdot (\text{OH}^{\bullet})^{2/5} \\
 k_0 &= k'_0 \cdot (\text{O}_2)^x \cdot (\text{OH}^{\bullet})^{2/5}
 \end{aligned}$$

il vient alors:

$$\frac{dGA}{dt} = -k_0 \cdot GA \cdot SQ^* - k_O \cdot GA \quad (51)$$

$$\frac{dSQ^*}{dt} = k_0 \cdot GA \cdot SQ^* + k_O \cdot GA$$

et d'après l'approximation expliquée préalablement:

$$GA + SQ^* = GA_0 \quad (52)$$

de (51) et de (52) il vient:

$$\frac{dGA}{dt} = -k_0 \cdot GA_0 \cdot (GA_0 - GA) - k_O \cdot GA$$

soit

$$\frac{dGA}{dt} = -(k_0 \cdot GA_0 + k_O) \cdot GA + k_0 \cdot GA_0^2$$

ou encore

$$\frac{1}{GA^2} \cdot \frac{dGA}{dt} = -(k_0 \cdot GA_0 + k_O) \cdot GA^{-1} + k \quad (53)$$

en posant

$$GA^{-1} = y(t) \quad (54)$$

il vient

$$\frac{dy}{dt} = -GA^{-2} \cdot \frac{dGA}{dt}$$

en remplaçant dans (53) et en posant $k_0 \cdot GA_0 + k_O = A$ il vient

$$\frac{dy}{dt} - Ay = -k \quad (55)$$

en posant $y(t) = u(t) \cdot v(t)$ alors

$$\frac{dy}{dt} = u \cdot \frac{dv}{dt} + v \cdot \frac{du}{dt}$$

et en remplaçant dans (53), l'équation devient

$$u \cdot \left(\frac{dv}{dt} - Av \right) + v \cdot \frac{du}{dt} = -k \quad (57)$$

en choisissant la fonction $v(t)$ de telle sorte que $\frac{dv}{dt} - A \cdot v = 0$ il vient

$$v(t) = e^{A \cdot t} \quad (58)$$

Nous calculerons une constante d'intégration globale pour toute la fonction $y(t)$.

L'équation (57) devient alors

$$v \cdot \frac{du}{dt} = -k$$

ou encore

$$\frac{du}{dt} = -k \cdot e^{-A \cdot t}$$

donc $u = -k e^{-A \cdot t} + C$, C étant une constante d'intégration à déterminer.

d'où $u = \frac{k}{A} \cdot e^{-At} + C$ (59)

en remplaçant dans (56) il vient

$$y(t) = \frac{k}{A} + C \cdot e^{At}$$

et en remplaçant dans (54) il vient

$$GA = \frac{1}{\frac{k}{A} + C \cdot e^{At}} = \frac{1}{\frac{k}{kGA_0 + k_0} + C \cdot e^{At}} \quad (59')$$

déterminons la constante d'intégration C :

$$\text{si } t = 0, \text{ alors } GA = GA_0 \text{ et } C \cdot e^{At} = C$$

donc

$$GA_0 = \frac{1}{\frac{k}{kGA_0 + k_0} + C}$$

d'où

$$C = \frac{k_0}{(kGA_0 + k_0) \cdot GA_0}$$

en remplaçant dans (59'), toutes les choses par leur valeur et en réarrangeant

$$GA = \frac{GA_0 (kGA_0 + k_0)}{kGA_0 + k_0 \cdot e^{(kGA_0 + k_0)t}} \quad (60)$$

Une telle formule semble en accord avec l'observation (présence d'un temps d'induction). Toutefois, nous devons vérifier le calcul des constantes sur les bases de l'équation (60).

L'observable que nous appellerons S , proportionnelle à GA s'exprime

$$S = S_0 \cdot GA$$

et en remplaçant dans (60), il vient

$$S = \frac{S_0 (kGA_0 + k_0)}{kGA_0 + k_0 \cdot e^{(kGA_0 + k_0)t}}$$

soit encore

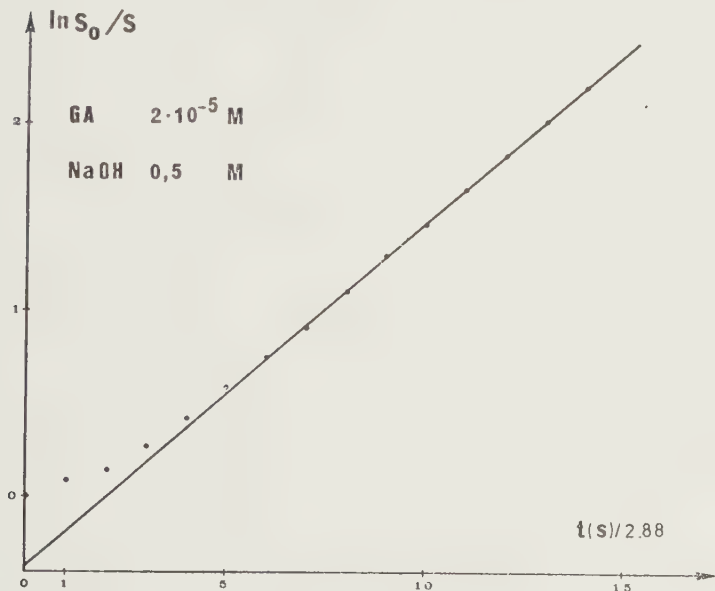
$$\frac{S_0}{S} = \frac{kGA_0 + k_0 \cdot e^{(kGA_0 + k_0)t}}{kGA_0 + k_0} \quad (61)$$

Un graphe $\ln \frac{S_0}{S} = f(t)$ sera une courbe tendant vers une droite de pente $(kGA_0 + k_0)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_0 - \ln(kGA_0 + k_0)$.

Un calcul effectué avec les valeurs de l'expérience $GA_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $|\text{OH}^-| = 0,5 \text{ M}$, nous donne les valeurs suivantes:

$t / 2,88 \text{ (sec)}$	S_0 / S	$\ln S_0 / S$		$t / 2,88 \text{ sec}$	S_0 / S	$\ln S_0 / S$
0	1	0		8	2,989	1,095
1	1,097	0,093		9	3,662	1,298
2	1,145	0,1357		10	4,333	1,466
3	1,294	0,2574		11	5,2	1,649
4	1,520	0,419		12	6,043	1,830
5	1,793	0,584		13	7,57	2,024
6	2,114	0,743		14	9,02	2,199
7	2,453	0,897				

Le tableau est représenté par le graphique ci-dessous.



La droite que nous avons tracée a pour pente

$$k_{GA_0} + k_0 = 5,53 \cdot 10^{-2}$$

sa différence à l'origine de -0,37 correspond à:

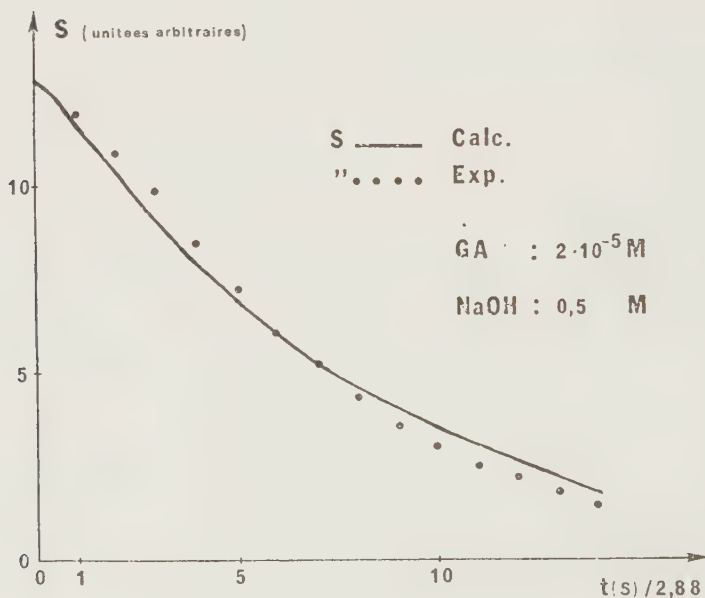
$$k_0 / (k_{GA_0} + k_0) = 0,6907$$

d'où nous tirons $k_0 = 3,82 \cdot 10^{-2}$ et $k_{GA_0} = 1,711 \cdot 10^{-2}$

Les valeurs obtenues ainsi ne sont pas très différentes ni des valeurs préalablement trouvées ni de celles calculées. Si nous recalculons la courbe de décroissance à partir des constantes que nous avons obtenues il vient

$$S = \frac{S_0 \cdot 0,0553}{0,01711 + 0,0382 \cdot e^{0,0553 \cdot t}}$$

Les graphes expérimentaux et calculés sont réunis dans le schéma suivant:



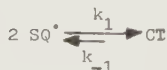
Bien entendu, l'accord n'est pas tout à fait parfait entre nos deux courbes, mais il faut se rendre compte qu'une différence même de l'ordre de 5% sur les constantes change totalement la courbe. Aussi, il est inutile de vouloir recalculer à l'aide de l'équation (61) les constantes que nous avons déjà obtenues, car l'incertitude sur la mesure de la différence à l'origine des graphes que nous pourrions tracer est beaucoup trop grande dans la plupart des cas (n'oublions pas qu'il s'agit du logarithme de la valeur à déterminer).

Nous tenons donc pour acquis comme schéma de début de réaction celui que nous avons déjà proposé page 74

Si nous passons maintenant à l'étude de l'étape suivante, en regardant les figures 39 , 40 , 32 , et 33 , nous constatons qu'en milieu très basique il s'accumule un premier intermédiaire (observable à $\lambda = 490 \text{ nm}$), alors que celui-ci n'atteint qu'une valeur beaucoup plus faible en milieu moyennement alcalin pour ne plus être observable en milieu peu alcalin.

III. 3. 3. Formation du complexe de transfert de charge.

Il n'est pas très logique de penser que la semi-quinone absorbe à 490 nm, par contre son dimère qui est un complexe de transfert de charge correspondrait bien à une absorption dans cette région. Nous aurions alors :



Dans l'hypothèse de l'accumulation quasi totale, (milieu très basique), en début de réaction de l'intermédiaire sous forme de complexe de charge, son coefficient d'extinction moléculaire serait de l'ordre de 11.000 ($\text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1}$); ce qui est tout à fait cohérent avec ce genre de molécule.

La vitesse v_f de formation de l'intermédiaire CT est égale à

$$v_f = k_1(\text{SQ}^*)^2 \quad (63)$$

Si l'équilibre est très rapidement atteint ($k_1 > k_{-1}$), ce qui paraît être le cas, nous pouvons considérer que chaque molécule de SQ^* formée se transforme en une demi-molécule de CT. Nous pouvons donc écrire que la vitesse de formation est proportionnelle à $k_1 \cdot \text{CT}^2$. Nous pouvons vérifier cette hypothèse dans un cas où il ya accumulation du complexe de transfert de charge ($\text{GA} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et $\text{NaOH} = 1 \text{ M}$).

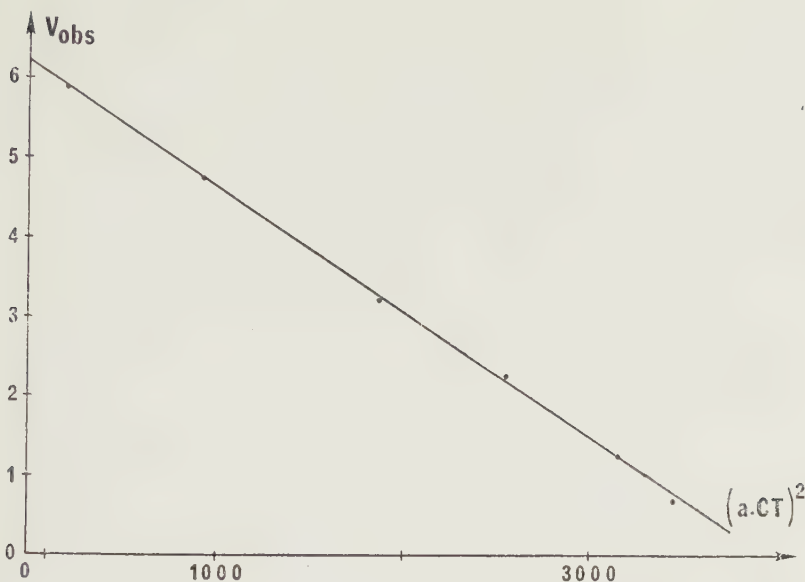
La mesure de la tangente à la courbe de formation de CT nous donne une valeur $a \cdot v_f$ où a dépend de l'appareillage et des coefficients d'extinction moléculaire, l'amplitude de la courbe au même point nous donne $a \cdot \text{CT}$ et nous pouvons faire le tableau suivant:

t (sec)	3	6	9	12	15	18
aCT	14.2	30.4	43.2	50.5	56.2	58.9
(aCT) ²	201.6	924.2	1867.1	2550.3	3158.4	3469.2
av _f	5.83	4.75	3.17	2.28	1.28	0.69

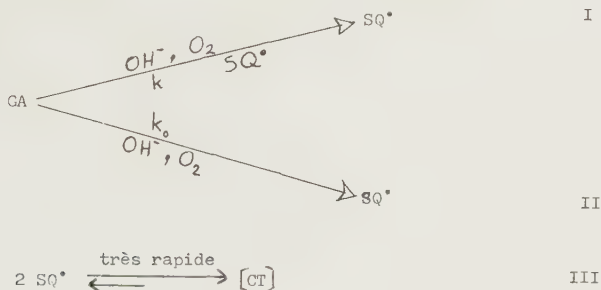
Un graphe $av_f = f(a\text{CT})^2$ nous donne une droite de pente = $-1,5566 \cdot 10^{-3}$, d'ordonnée à l'origine 6,16 avec un coefficient de corrélation de 0,9994.

Dans notre cas, avec pour hypothèse 11.000 comme coefficient d'extinction moléculaire pour CT et un facteur d'échelle de 400, il vient $a = 1 / 4,4 \cdot 10^6$. Or k_f , si p est la pente préalablement déterminée, est égal à $1 / p \cdot a$ donc nous déterminons

$$k_f = 2,8 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \quad (64)$$



Nous pouvons maintenant mieux cerner le schéma réactionnel:

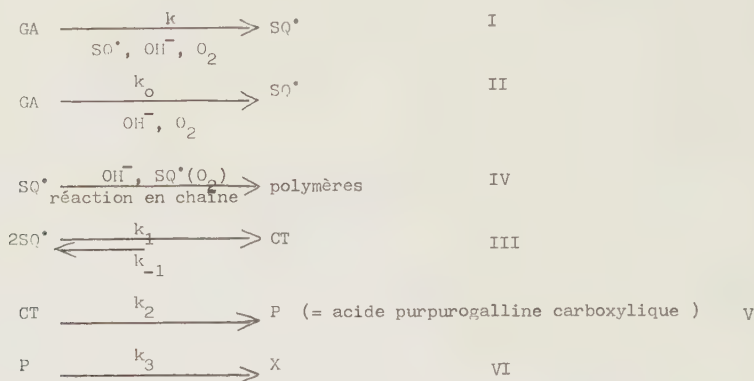


Toutefois, il est à remarquer qu'en milieu moins basique il n'y a presque pas d'accumulation de CT mais d'un autre produit que les spectres nous permettent d'identifier à l'acide purpuro-gallique-carboxylique. Mechaniquement, il paraît logique que la formation de ce produit, qui est une condensation en acide gallique, ait lieu à partir du complexe de transfert de charge. De plus, les courbes cinétiques le concernant ($\lambda = 420 \text{ nm}$) présentent un point d'inflexion situé à un temps correspondant au maximum du complexe de transfert de charge lorsque celui-ci est observable.

Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'il s'agit d'un second intermédiaire

provenant du complexe du transfert de charge.

Nous pouvons donc rajouter cette pièce au puzzle et écrire le schéma réactionnel suivant:



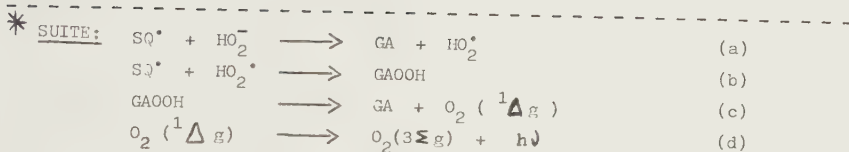
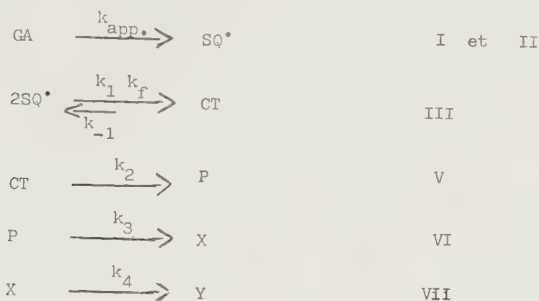
Nous avons donc une réaction en chaîne, qui par l'intermédiaire de la réaction (II) est sa propre initiateur, la réaction de propagation étant (IV) alors que les réactions (III) et (V) forment une recombinaison quadratique; c'est-à-dire sans dismutation. Il est néanmoins possible que celle-ci existe, mais à aucun moment nous n'avons pu mettre en évidence l'existence de la quinone gallique qui se serait alors créée.

Il est bien entendu que ce schéma n'est qu'une hypothèse, bien que concordant correctement avec les observations, le schéma réel étant probablement d'une complexité beaucoup plus grande.*

* Malgré tout, ce mécanisme nous permet une tentative d'explication de certaines propriétés de l'acide gallique notamment sa faculté de chimiluminescence en milieu basique et en présence de perhydrone.

Si nous avons au départ une formation de semi-quinone, produite par l'action de l'oxygène du milieu sur l'acide gallique, cette semi-quinone induit alors par réaction avec les ions HO_2^- des radicaux $\text{HO}_2^{\bullet}$, (voir bas page suivante).

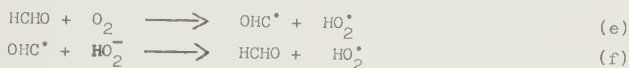
Malgré tout, dans le schéma que nous proposons, nous constatons que si la constante d'équilibre entre $SQ^{\bullet}$ et CT est grande, la branche de polymérisation dépendant très fortement de la concentration en $SQ^{\bullet}$, dès que la vitesse de formation de CT est du même ordre que la vitesse de formation de l'acide purpuro-galline-carboxylique, la branche de polymérisation devient négligeable. Ce résultat est obtenu en milieu peu basique car alors la formation de la semi-quinone devient l'étape limitative. Dans un tel cas, le schéma peut se réduire à:



L'émission observée dans le rouge étant compatible avec cette dernière réaction.

L'acide gallique ne fournissant que peu de radicaux, peu de $\text{HO}_2^{\bullet}$ sont formés, l'efficacité de la réaction est mauvaise et l'intensité de la chimiluminescence est très faible.

L'adjonction de formaldéhyde au milieu réactif permet par le biais de la séquence suivante d'obtenir une bien plus grande concentration en radicaux $\text{HO}_2^{\bullet}$ et de ce fait une probabilité de la réaction (b) accrue d'où une chimiluminescence beaucoup plus intense.



La constante cinétique k_{app} de l'équation (I,II) est en fait un terme composé où $k_{app} = k_0 + k \cdot SQ^*$, mais comme nous allons faire ultérieurement une hypothèse d'état stationnaire concernant SQ^* , le terme $k \cdot SQ^*$ sera en première approximation petit.

Les équations différentielles correspondants au schéma cinétique peuvent donc s'écrire: (avec $k'_0 = (3361 \cdot GA_0 + 0,01927) \cdot (OH^-)^{2/5}$) = k_{app}

$$dGA/dt = -k'_0 \cdot GA \quad \text{avec } k'_0 = (3361 \cdot GA + 1,927 \cdot 10^{-2}) [OH]^{2/5} \quad (65)$$

$$dSQ^*/dt = k'_0 \cdot GA + 2k_{-1} \cdot CT - 2k_1 \cdot (SQ^*)^2 \quad (66)$$

$$dCT/dt = k_1 \cdot (SQ^*)^2 - k_{-1} \cdot CT - k_2 \cdot CT \quad (67)$$

$$dP/dt = k_2 \cdot CT - k_3 \cdot P \quad (68)$$

$$dX/dt = k_3 \cdot P - k_4 \cdot X \quad (69)$$

$$dY/dt = k_4 \cdot X \quad (70)$$

De l'équation (65), en se souvenant de la remarque sur l'état stationnaire, il vient

$$GA = GA_0 \cdot e^{-k'_0 t} \quad (71)$$

De même, de l'équation (66), $k'_0 \cdot GA - 2k_1 \cdot (SQ^*)^2 + 2k_{-1} \cdot CT = 0$ et en remplaçant dans (67), il vient

$$dCT/dt = k'_0/2 \cdot GA - k_2 \cdot CT \quad \text{ou encore}$$

$$dCT/dt + k_2 \cdot CT = (k'_0/2) \cdot GA_0 \cdot e^{-k'_0 t} \quad (72)$$

$$\text{en posant: } CT(t) = u(t) \cdot v(t) \quad (73)$$

il vient:

$$u \cdot (dv/dt + k_2 \cdot v) + v \cdot du/dt = k'_0/2 \cdot GA_0 \cdot e^{-k'_0 t}$$

en choisissant la fonction $v(t)$ de telle sorte que le membre:

$$dv/dt + k_2 v = 0 \quad \text{ce qui entraîne que } v = e^{-k_2 t} \quad \text{il vient alors:}$$

$$du/dt = k'_0/2 \cdot GA_0 \cdot e^{(k_2 - k'_0)t} \quad \text{d'où}$$

$$u = \frac{k'_0/2 \cdot GA_0}{2(k_2 - k'_0)} \cdot e^{(k_2 - k'_0)t} + C$$

Soit en remplaçant dans $CT = u(t) \cdot v(t)$ il vient, en se souvenant que pour $t = 0$
 $CT = 0$,

$$CT = \frac{k_o' \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')} \cdot (e^{-k_o' t} - e^{-k_2 t}) \quad (74)$$

en remplaçant dans l'équation (68) ,

$$dP / dt = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')} \cdot (e^{-k_o' t} - e^{-k_2 t}) - k_3 \cdot P \quad (75)$$

en posant: $P(t) = x(t) \cdot y(t)$, il vient:

$$x \cdot \left(\frac{dy}{dt} + k_3 y \right) + y \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')} \cdot (e^{-k_o' t} - e^{-k_2 t}) \quad (76)$$

en choisissant y de telle sorte que :

$dy/dt + k_3 y = 0$, il vient alors:

$$y = e^{-k_3 t} \quad ; \text{ et:}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')} \cdot (e^{(k_3 - k_o')t} - e^{(k_3 - k_2)t})$$

il en résulte que :

$$x = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')} \cdot \left(\frac{e^{(k_3 - k_o')t}}{(k_3 - k_o')} - \frac{e^{(k_3 - k_2)t}}{(k_3 - k_2)} \right) + C$$

en se souvenant que si $t=0, P=0$, pour la détermination de la constante d'intégration

$$P = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')(k_3 - k_o')(k_3 - k_2)} \cdot ((k_3 - k_2)e^{-k_o' t} - (k_3 - k_o')e^{-k_2 t} + (k_2 - k_o')e^{-k_3 t}) \quad (77)$$

en remplaçant dans l'équation (69) :

$$\frac{dX}{dt} + k_4 X = \frac{k_o' \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot GA_o}{2(k_2 - k_o')(k_3 - k_o')(k_3 - k_2)} \cdot ((k_3 - k_2)e^{-k_o' t} - (k_3 - k_o')e^{-k_2 t} + (k_2 - k_o')e^{-k_3 t}) \quad (78)$$

Par le même procédé d'intégration, nous obtenons finalement:

$$X = A + (B \cdot e^{-k_1 t} - C \cdot e^{-k_2 t} + D \cdot e^{-k_3 t} + E \cdot e^{-k_4 t}) \quad (79)$$

avec :

$$A = \frac{k_1' k_2 k_3 G A_0}{2(k_2 - k_1')(k_3 - k_1')(k_3 - k_2)(k_4 - k_1')(k_4 - k_2)(k_4 - k_3)} \quad (80)$$

$$B = (k_3 - k_2)(k_4 - k_2)(k_4 - k_3) \quad (81)$$

$$C = (k_3 - k_1')(k_4 - k_1')(k_4 - k_3) \quad (82)$$

$$D = (k_2 - k_1')(k_4 - k_1')(k_4 - k_2) \quad (83)$$

$$E = (k_3 - k_1')(k_4 - k_1')(k_4 - k_3) - (k_3 - k_2)(k_4 - k_2)(k_4 - k_3) - (k_2 - k_1')(k_4 - k_1')(k_4 - k_2) \quad (84)$$

Nous avons une équation à facteurs préexponentiels compliqués, mais qui est, malgré tout, une somme de termes exponentiels simples.

D'après le schéma (39), nous voyons que nous observons simultanément l'acide purpurogalline carboxylique et son premier produit de dégradation. De ce fait, nous devons scinder l'observation en deux parties :

-Observation de la cinétique de dégradation de l'acide-purpurogalline carboxylique pur, en milieu faiblement basique, ceci afin d'étudier la constante cinétique k_3 . Malheureusement, ce produit n'est pas disponible dans le commerce, et nos tentatives de synthèse ne nous ont données ni un produit suffisamment pur, ni une quantité assez grande, aussi avons nous utilisé la purpurogalline, que nous avons sublimée avant usage. Nous pouvons penser que la très faible différence de structure entre les deux produits n'entraîne pas de différence notable dans leur comportement cinétique.

-Observation de la vitesse de décroissance du mélange réactionnel initial à 425 nm, longueur d'onde où absorbent l'acide purpurogalline carboxylique et son premier produit d'oxydation, en comparaison avec la vitesse de disparition du premier intermédiaire lors de la réaction de la purpurogalline pure.

III.3.4. OXYDATION DE LA PURPUGALLINE :

Nous conduisons cette oxydation dans les mêmes conditions que celles de l'acide gallique. La méthode utilisée est la spectrophotométrie UV-Visible, toutes conditions d'appareillage étant identiques.

Nous suivons la décroissance de la purpuro galline à 325 nm. L'anamorphose semi-logarithmique nous donne une droite, donc $P = P_0 \cdot e^{-k_3 t}$. (35)
Deux essais faits à pH constant et à P_0 variable, ne nous ont pas donné de différence quant à la constante. Aussi avons-nous effectué toutes les autres mesures avec $P_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ M et en faisant varier la concentration de NaOH. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

pH	11,4	11,7	12	12,4
$[\text{OH}^-]$ (M)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,10^{-3}$	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$
$\log [\text{OH}^-]$	-2,6	-2,3	-2	-1,6
$k_{3 \text{ obs}}$ (s^{-1})	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	$4,39 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$
$\log k_{3 \text{ obs}}$	-1,848	-1,483	-1,358	-1,155

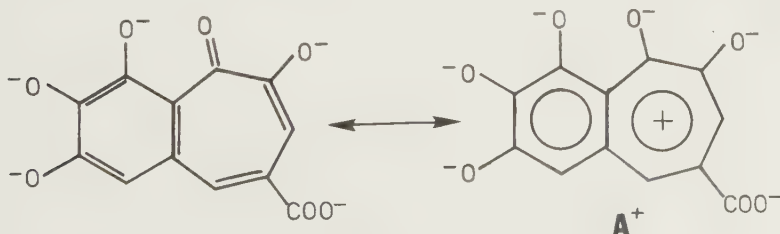
Nous voyons donc que la constante $k_{3 \text{ obs}}$ dépend très fortement du pH.

Un graphe $\log k_{3 \text{ obs}} = f(\log [\text{OH}^-])$ nous donne une droite (dans le domaine de pH considéré), de pente 0,659, d'ordonnée à l'origine - 0,05908 et de coefficient de corrélation 0,968, voir page suivante.

Nous pouvons donc dire :

$$k_3 \cong 0,87 (\text{OH}^-)^{2/3} \quad (36)$$

La dépendance de k_3 avec la concentration en OH^- est cohérente car le noyau de la purpurogalline peut donner lieu aux équilibres suivants:



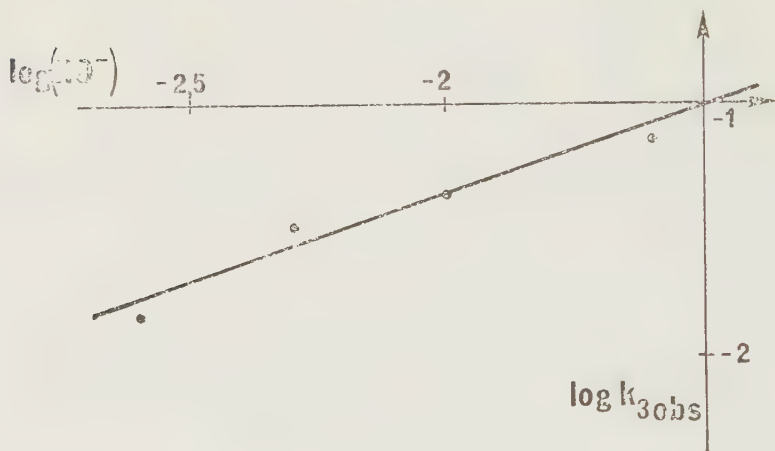


La forme cationique pouvant alors être plus facilement attaquée par les ions OH^- .

L'existence de cette forme cationique et du complexe indiqué ci-dessus est confirmée:

- par la littérature

- par nos observations de colorations diverses suivant la nature de la base associée: OH^- = bleu intense, CO_3^{2-} = vert, pour des pH identiques.



Nous pouvons donc écrire $P \xrightarrow{k_3 = 0,87(OH^-)^{2/3}} X \xrightarrow{k_4} Y$

III. 3. 5. Décroissance de l'intermédiaire X.

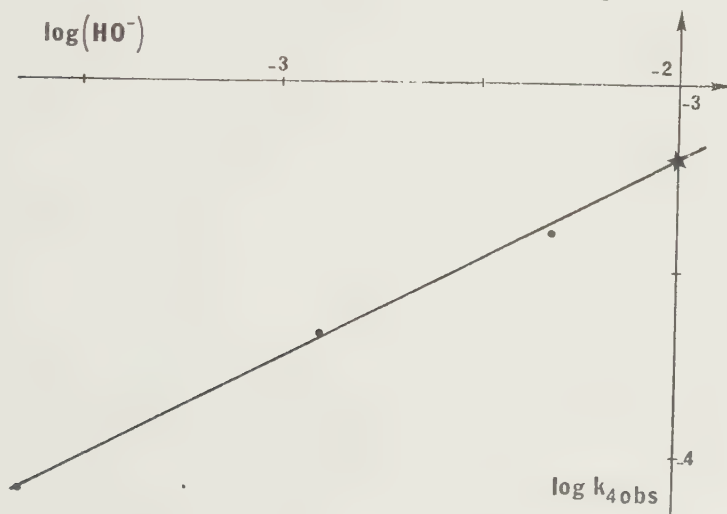
Si lors des études cinétiques sur l'acide gallique nous faisons une anamorphose semi-logarithmique des courbes obtenues à 425 nm nous obtenons , pour des temps assez grands, une courbe $\ln(D_{425}) = f(t)$, qui tend vers une droite. Ceci est compréhensible du fait que la fonction décrivant X tend vers une exponentielle d'exposant k_4 . La pente de cette droite représente donc cette constante k_4 .

Nous observons pour des concentrations de GA initial $4 \cdot 10^{-5} M$ les valeurs suivantes:

$[OH^-] \text{ (}\mu\text{)}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$		10^{-2}
$k_4 \text{ obs (s}^{-1}\text{)}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$		$6,46 \cdot 10^{-4}$
$\log [OH^-]$	-3,65	-2,9	-2,32		-2
$\log k_4 \text{ obs}$	-4,097	-3,669	-3,398		-3,19

remarque:

la dernière colonne est obtenue non pas à partir de l'acide gallique mais à partir de la décroissance du premier intermédiaire de la purpurogalline.



Ce graphe $\log$ de $k_{4 \text{ obs}} = f(\log [\text{OH}^-])$ nous donne une droite (toujours dans les limites de pH où nous travaillons), de pente 0,5277, d'ordonnée à l'origine de -2,161 et de coefficient de corrélation de 0,993
donc :

$$k_4 \approx 6,9 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{OH}^-)^{1/2} \quad (87)$$

Nous voyons que la valeur obtenue directement à partir de la purpurogalline (voir graphique) est tout-à-fait en accord avec nos observations et que notre hypothèse concernant k_4 était donc justifiée. Nous pouvons compléter le schéma :



III. 3. 6. Etude de la branche de formation du polymère.

Il est très difficile de trouver une loi de formation pour le polymère, toutefois nous pouvons essayer de déterminer le nombre d'éléments monomériques moyen par unité de polymère. Il est en effet peu probable que la chaîne soit longue du fait :

- de la relative rapidité de la réaction "parasite" (formation du complexe de transfert de charge suivie de sa dégradation en purpurogalline)
- de la faible concentration en acide gallique initial formant de ce fait une relativement petite quantité de radicaux $\text{SQ}^\bullet$ susceptibles de polymérisation.

Nous pouvons donc penser qu'en milieu favorable à la polymérisation (très basique), la vitesse de formation du polymère va rapidement prendre une allure

$$v = k_{\text{app}} \cdot (\text{SQ}^\bullet)^n \quad \text{où } n \text{ est le nombre moyen de monomères.}$$

L'observation en spectrophotométrie UV à 235 nm nous donne la somme acide gallique + semi-quinone. Or, dans ces conditions, l'acide gallique initial est très rapidement transformé et le signal est essentiellement dû à la semi-quinone. Par exemple, dans le cas où $GA_0 = 2 \cdot 10^{-5} M$, $OH^- = 1 M$, la concentration maximale en complexe de transfert de charge est atteinte en 24 secondes. Donc, pour des temps supérieurs à la minute, c'est essentiellement la semi-quinone que nous observerons à la longueur d'onde préalablement citée.

Si donc à 350 nm (observation de la formation du polymère) nous déterminons la tangente à la courbe, nous aurons une mesure proportionnelle à la vitesse de la formation de celui-ci. D'autre part à 235 nm, nous aurons une mesure proportionnelle à la concentration de la semi-quinone. Nous pouvons aussi, sans faire une trop grande erreur, considérer que le coefficient d'extinction molaire de la semi-quinone à 235 nm n'est pas très différent de celui de l'acide gallique (probablement supérieur de l'ordre de 10%). De ce fait, nous déterminerons directement une concentration en semi-quinone en émettant malgré tout quelques réserves quant à l'exactitude de celle-ci.

Ces considérations nous permettent de faire le tableau suivant; pour $GA = 2 \cdot 10^{-5} M$ et $NaOH$ 1M.

t	60	120	180	240	300	360	420
v_{app}	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$7,67 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
SQ^*	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$
$\log v_{app}$	-0,9559	-1,1154	-1,380	-1,5795	-1,909	-2,079	-2,699
$\log SQ^*$	-4,989	-5,1116	-5,2161	-5,295	-5,367	-5,425	-5,55

Le graphe $\log v_{app} = f(\log k_{app} \cdot (SQ^*)^n)$, tracé à partir du tableau ci-dessus tend vers une droite de pente $\cong 4$.

Si nous mesurons α_{CT} (α coefficient expérimental, tenant compte de ϵ_{CT} et de l'appareillage

Nous pouvons ainsi dire : $v_{\text{obs}} = \alpha \cdot d(\text{polymère}) / dt$

Maintenant, ayant une idée du nombre d'éléments monomères (4) par unité de polymère, dans les conditions ci-dessus (milieu très basique), et en assumant un rendement en polymère de 100% , il vient pour $t = \infty$,

$$\text{polymère} = \text{GA}_0 / 4.$$

Ceci nous permet de déterminer un coefficient d'extinction moléculaire moyen de 11.700 pour le polymère à 350 nm, donc α

Nous pouvons ainsi déterminer la vitesse réelle de formation du polymère:

$$v_r = v_{\text{obs}} / \alpha$$

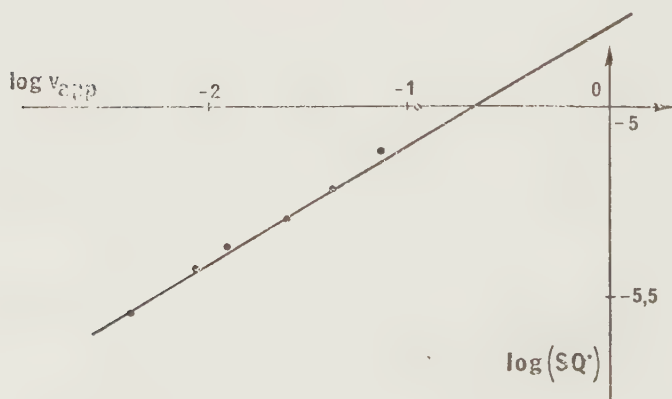
et le tableau devient:

t_r (s)	60	120	180	240	300	360	420
$\log v_r$	-5,024	-5,184	-5,448	-5,640	-5,977	-6,147	-6,767

rem. Les valeurs pour SQ^* sont les mêmes que précédemment.

La courbe tend vers une droite, de pente $\cong 4$, et d'ordonnée à l'origine 17,35 ce qui nous donne comme valeur approximative de la constante de polymérisation:

$$k_p = 2,25 \cdot 10^{17} \cdot \text{M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (88)$$



III. 3. 7. Vitesse de formation de l'acide purpurogalline carboxylique.

Dans notre schéma réactionnel, les constantes k_{-1} et k_2 sont encore inconnues. Il nous paraît difficile d'obtenir des valeurs pour ces constantes, du fait que les observables sont une somme de signaux. Nous pouvons tenter une estimation en fonction des autres constantes que nous avons déterminées, tout-au-moins pour la constante k_2 . En effet, dans le cas où la formation de P est très favorisée, (milieu peu basique), le schéma réactionnel sera celui représenté par les équations (I, II, —, VII) et la fonction décrivant P sera une somme de fonctions exponentielles simples. La fonction P passera par un maximum lorsque sa dérivée première est nulle. Si nous admettons que ce maximum n'est que peu déplacé par l'absorption des produits de réaction de P, alors l'équation suivante, qui décrit la condition de nullité pour la première dérivée, doit être vérifiée.

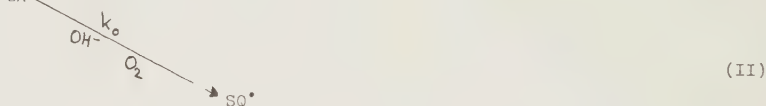
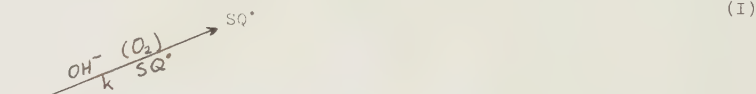
$$\frac{k_2 - k_3}{k'_0} \cdot e^{-k'_0 \cdot t_m} + \frac{k_3 - k'_0}{k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t_m} + \frac{k'_0 - k_2}{k_3} \cdot e^{-k_3 \cdot t_m} = 0 \quad (19)$$

k'_0 et k_3 peuvent être calculés à partir des expressions déjà déterminées. Ainsi, pour $[\text{OH}^-] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{GA}_0] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, il vient $k'_0 = 1,742 \cdot 10^{-2}$, $k_3 = 2,47 \cdot 10^{-2}$. Le calcul de k_2 peut alors être effectué par une méthode telle que celle de Newton. Le résultat dans le cas présent est très proche de la valeur k'_0 , ce qui veut dire que dans ces conditions de pH, l'intermédiaire CT ne s'accumule aucunement et la semiquinone formée se transforme quasi instantanément en acide purpurogalline carboxylique.

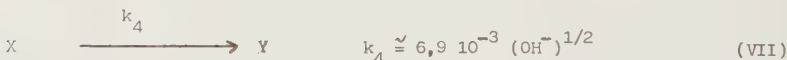
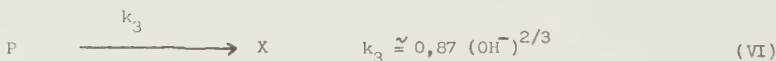
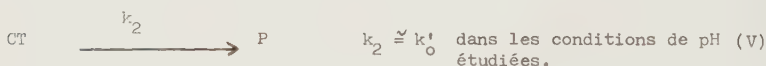
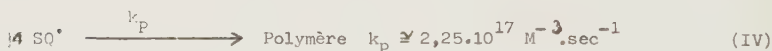
La seule constante pour laquelle aucun calcul même approximatif n'est possible est la constante k_{-1} . Toutefois nous pouvons présumer qu'elle est très faible et que l'équilibre est très fortement en faveur du complexe de transfert de charge,

III. 4. RECAPITULATION ET CONCLUSION.

Le schéma cinétique que nous avons proposé page 82 est maintenant quasiment complet, tout-au-moins dans la mesure où les observables nous permettent de tirer des conclusions. Nous allons maintenant le réécrire avec à côté les constantes cinétiques ou leur estimation pour chaque étape proposée.



$$\text{avec } k_{\text{obs}} \cong k \cdot \text{GA}_0 + k_o = k'_o = 3360 \cdot \text{GA}_0 \cdot (\text{OH}^-)^{2/5} + 1,927 \cdot 10^{-2} \cdot (\text{OH}^-)^{2/5}$$



Ce schéma n'est probablement dans la réalité ni aussi simple ni unique, mais il a le mérite de décrire de la manière la plus judicieuse la séquence de réaction que nous avons observée.

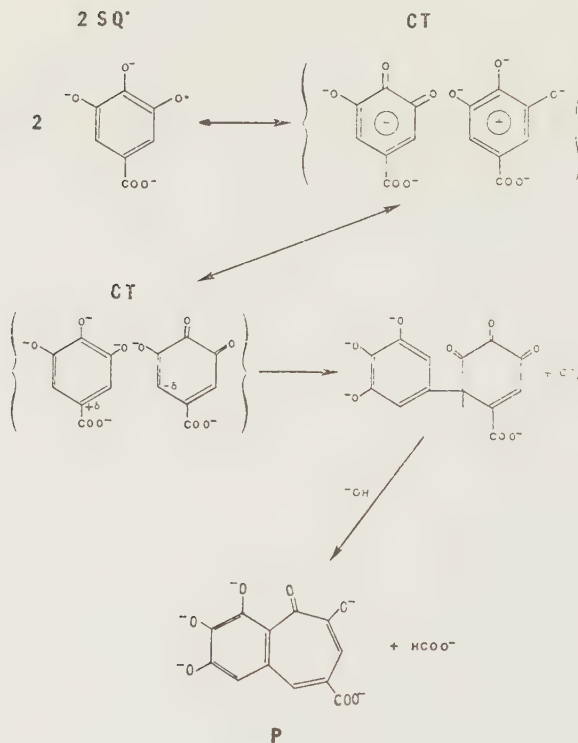
Les constantes ainsi déterminées sont plutôt des indications d'une voie réactionnelle que des valeurs absolues devant être prises au pied de la lettre. Quant aux séquences ainsi définies, il est évident qu'elles ne sont chocone qu'une simplification assez grossière de la réalité. En effet, la présence d'exposants fractionnaires au niveau des ions hydroxyles démontre une complexité bien plus grande (ce qui n'est pas pour nous étonner dans le cas de réactions radicalaires).

Notre schéma ne comporte que le nombre minimum de réactions pouvant décrire le comportement de l'acide gallique d'une manière, qui bien que grossière, est en accord avec la réalité. Nous devons nous limiter à ce qui est observable, et vu les données expérimentales, toute autre étape intermédiaire proposée n'aurait été que totalement gratuite.

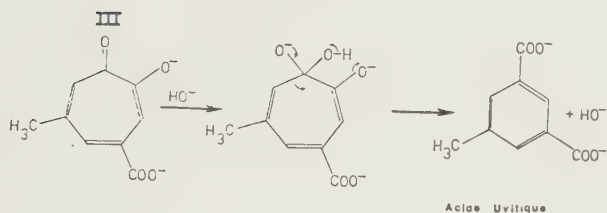
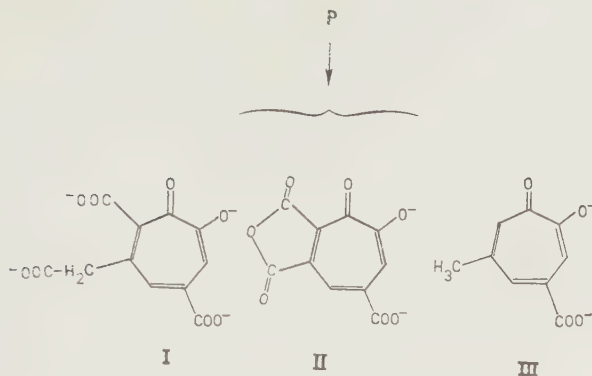
- - - - -

III. 5. 1. ANNEXE: essai d'explication mécanistique.

La formation de la purpurogalline carboxylique se déroulerait d'après ce mécanisme:



L'oxydation par H_2O_2 en milieu basique conduit à : ' (Réf. 13-19)



et nous pouvons raisonnablement penser que l'auto-oxydation conduit aux mêmes produits.

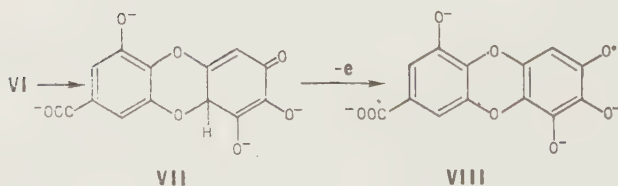
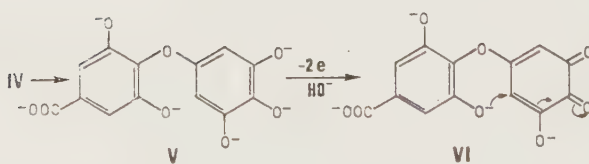
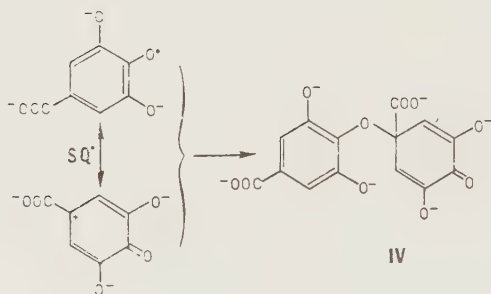
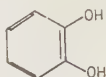
Un des produits de réaction présente une fluorescence assez semblable à celle de l'anhydride phthalique, nous pouvons donc penser qu'il s'agit de son tautomère benzérique.

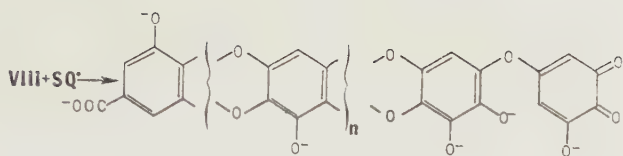
Finalement, la tropolone est susceptible de s'oxyder en acides aliphatiques complexes.

De plus, un des pics du mélange (sp. masse) a un poids moléculaire de 236, correspondant à II.

III. 5. 2. ANNEXE: mécanisme de la polymérisation(essai)

Nous pouvons envisager un schéma présentant une certaine similitude avec l'auto-oxydation du catéchol en milieu basique. le mécanisme que nous proposons est inspiré de celui de la polymérisation du catéchol/. (Réf36)





La RPE nous dit qu'il existe deux types de radicaux: un à condensation en carbone correspondant à la semi-quinone, l'autre ayant une condensation bien plus grande, ce qui est cohérent avec le radical VIII.

IV. BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E.V. BUDESINSKY: *Analitica Chimica Acta* 62 1972 p.35.
- (2) S.S. COLEMAN : *Inorganic Chemistry* 9(5) 1970 p.105
- (3) R... WALLACE : *J.A.C.S.* 1960 p.499
- (4) E.H. LANE : *J. phys. Chem.* 80(7) 1976 p.690
- (5) J.M. CARPENTIER: *Bull. Soc. Chim. de France* (J-10) n. 1949, 1976
- (6) F.J.C. ROSSOTI & H. ROSSOTI : "The determination of stability constants" (Mc Graw-Hill, 1961)
- (7) K.B. YATSIMIRSKII : *Zhur. Neo. Kh.* I(10) 1956 p. 2306
- (8) J. POLSTER : *Z. Phys. Chem.* H.F. 97, 1975 p.55
Z. Anal. Chem. 273 1975 p.353
Z. Naturforsch. 29b 1974 p.500
30b 1974 p. 263, P.358
- (9) J.C. STERBERG : *Analyt. Chem.* 32 1960 p.64
- (10) KOK PENG ANG : *J. of Phys. Chem.* 62 1958 p.1109
- (11) J. HALMEKOSKI : *Ann. Acad. Scien. Fenniae* 96 1959 p.13
- (12) A. GIRARD : *Comt. rend.* 69 1869 p.865
- (13) G. GRAEBE : *Chem. Berichte* 20 1887 p.2327
- (14) HERZIG : *Ann.* 421 1920 p.247
- (15) R. WILLSTÄTTER : *Ann.* 433 1923 p.17
- (16) WIELAND : *Ann.* 457 1927 p.59
- (17) SCHMIDT : *Ann.* 586 1954 p.165
- (18) R.D. HAWORTH : *J. Chem. Soc.* 1951 p.131C
- (19) R.D. HAWORTH : *J. Chem. Soc.* 1951 p.132b
- (20) L.L. VARTANYAN : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 148 (1) 1963 p.37
- (21) L.F. LOGINOVA : *Zh. Obshch. Khim.* 42 (4) 1972 p.739
- (22) A. WILLEHART : "Chimie Organique" (Dunod) 1951
- (23) A. CORTESI : "Manuel CORTESI" (Extrait du CODEX, SEDES) 1957
- (24) J.L. GUICHARD : "Biochimie Végétale" (JASSON) 1974

- (25) N.M. EMANUEL : Dokl. Akad. Nauk. SSSR 121 1953 p.141
- (26) N.M. EMANUEL : " " " " 131 1960 p.1451
- (27) S. GERSHENZON : " " " " 131 1960 p.442
- (28) F. POZZA : Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim. 36 1960 p.1120
- (29) B.M. ERSHOFF : Pros. Exp. Biol. Med. 104 (2) 1960 p.274
- (30) N.M. EMANUEL : Dokl. Nauk. Akad. SSSR 143 1962 p.1215
- (31) E. HEILBRONNER : Helv. Chim. Acta 26 1953 p.1101
- (32) W. LANGENBECK : Ber. 65 1932 p.1750
" " 7 1954 p.401
- (33) R.D. HAWORTH : J. Chem. Soc. 1951 p.1325
- (34) G. BERTRAND : Compt. Rend. 122 1896 p.1132
- (35) H. FERNHOLZ : Ann. 576 1952 p.131
- (36) R. BARLET & J.L. PIERRE : "La Chimie Organique" (Gauthier-Villars) 1968

